Die Pipitzahoïnsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei

der hohen philosophischen Facultät

der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg

vorgelegt von

John Walter Leather

aus St. Helens, in England.

Bonn,

Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.

1886.

Meinem lieben Vater.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0026

Es finden sich im Pflanzenreich fertig gebildet viele, meist complicirt zusammengesetzte Substanzen, die, ihrer merkwürdigen physiologischen Wirkung wegen, ein grosses Interesse beanspruchen.

Noch vor wenigen Jahrzehnten bot in manchen Fällen allein die Erkenntniss des chemischen Charakters dieser Substanzen dem Forscher fast unüberwindliche Schwierigkeiten dar. Die rasche Entwickelung der organisch-chemischen Methoden erleichtert jetzt in vielen Fällen die Untersuchung dieser Pflanzenkörper und ermöglicht es, sie in das System der Kohlenstoffverbindungen einzureihen.

Kaum ein anderer Pflanzenstoff bietet sich so deutlich schon bei oberflächlicher Untersuchung dem Auge des Beobachters dar, als die in den Wurzeln „Raiz del Pipitzahuac" enthaltene Pipitzahoïnsäure, welche seit längerer Zeit von den Eingeborenen Mexicos als energisches, mit keinen bösen Neben- oder Nachwirkungen verbundenes Purgirmittel benutzt worden ist.

Herr Professor Dr. Schimper hatte die Güte, die ihm von mir übergebenen Wurzeln „Raiz del Pipitzahuac" auf meinen Wunsch zu untersuchen, und ich bin ihm für die nachfolgenden Mittheilungen zu bestem Dank verpflichtet.

„Die gelbe krystallinische Substanz der Wurzel von Trixis „Pipitzahuac ist in grossen röhrenförmigen interzellularen Secret-„behältern enthalten, welche auf die Phloemtheile (Siebtheile) „der Gefässbündel beschränkt sind, und jedem derselben in 3—4-„Zahl zukommen. In den übrigen Geweben war, auch bei stärk-„ster Vergrösserung, keine Spur der Substanz nachzuweisen.

„Nach dem Modus ihres Vorkommens ist mit grosser Wahr-„scheinlichkeit anzunehmen, dass die Pipitzahoïnsäure ein Excret „des Stoffwechsels darstellt, welches in der Pflanze keine weitere

„Verwendung findet, ähnlich wie die ätherischen Oele in den „Secretbehältern der Umbelliferen etc. Aehnliche Secretbehälter „kommen noch bei anderen Vertretern der Familie der Compo- „siten, zu welcher die Trixis Pipitzahuac auch gehört, vor, und „es ist wahrscheinlich, dass der Inhalt solcher Behälter in allen „Fällen physiologisch gleich bedeutend ist.

„Eine Aehnlichkeit in der Art des Vorkommens mit dem „Farbstoff der Krappwurzel (rubia tinctorum) ist nicht vorhanden. „Das Alizarin (bezw. sein Chromogen) ist nämlich nicht auf be- „sondere Secretbehälter beschränkt, sondern ist in sämmtlichen „Parenchymzellen, namentlich der Rinde, enthalten.

„Die Wurzel von Trixis Pipitzahuac ist ziemlich reich an „Glycose; ihre Parenchymzellen enthalten glashelle, eckige Kör- „per, die schwach doppelbrechend sind, mir aber doch nicht kry- „stallinisch zu sein scheinen. Die schmalen Interzellularräume „um die Fasern, welche zu kleinen Bündeln vereinigt in Rinde „und Mark zerstreut sind, sind von einer braunen, körnigen Sub- „stanz erfüllt.

„Andere Stoffe, als die genannten, konnten mikroskopisch „nicht aufgefunden werden".

Im Jahre 1855 hat Prof. Rio de la Loza die in den Wurzeln sich in Säulen anlagernde goldgelbe Substanz als den diese physiologische Wirkung besitzenden Theil erkannt, und durch trockene Destillation der Wurzeln in unreinem Zustande dargestellt. Dem Namen der Wurzeln nach hat er die Substanz die Pipitzahoïnsäure genannt. In demselben Jahre erhielt Prof. v. Liebig eine kleine Probe der Pipitzahoïnsäure von Dr. Schaffner aus Mexico, die er an Herrn Weld [1]) zur näheren chemischen Untersuchung übergab.

Dieser fand, dass sie mit freien Metalloxyden Salze zu bilden vermag, von denen er mehrere, die der Alkalien, des Silbers, Kupfers und Bleis darstellte. Aus den durch die Analysen derselben und auch aus den durch direkte Verbrennung der umkrystallisirten Substanz gewonnenen Zahlenwerthen berechnete Weld die molekulare Formel $C_{15}H_{20}O_3$. Ihres Verhaltens gegen diese Basen wegen nahm er an, dass sie eine einbasische Säure sei.

Seitdem wurde sie nicht weiter untersucht bis im vorigen

---

1) Ann. Chem. (1855) 95, 188. J. Ber. Chem. (1855) 492.

Jahre, als Vigener[1]) über den Ursprung und die physiologischen Eigenschaften derselben in der „Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde“ einen Vortrag hielt, sowie auch die Wurzeln und reine Substanz den Zuhörern zeigte. Bei dieser Gelegenheit sprach er die Ansicht aus, dass sie keine Säure, sondern ein Anthrachinon sei.

Bald darauf hat Anschütz[2]), ebenfalls in einer Sitzung der „Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde“, mehrere neue Versuche veröffentlicht, durch die er sowohl die von Weld angegebene molekulare Formel $C_{15}H_{20}O_3$ (in alten Atomgewichten $C_{30}H_{20}O_6$), als auch ihre Fähigkeit mit Oxyden Salze zu bilden, bestätigte; auch theilte er mehrere, unsere Ansichten über die Natur der Pipitzahoïnsäure wesentlich berichtigende Resultate mit.

Er zeigte nämlich, dass sie durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff zu einem farblosen Körper reducirt, und dann aus der farblosen Lösung auf Zusatz von Wasser nicht ausgefällt wurde. Beim Stehen der Lösung an der Luft scheidet sich allmälig ein gelber Niederschlag aus, welchen er als die unveränderte Pipitzahoïnsäure erkannte.

Ferner zeigte er, dass sie mit Anilin in alkoholischer oder Eisessig-Lösung eine Verbindung eingeht, und dass der so erhaltene dunkelpurpurfarbige Körper beim Behandeln mit Zink und Eisessig ebenfalls zu einem farblosen Produkt reducirt wird.

Aus diesen Resultaten und der schön goldgelben Farbe der Stammsubstanz schloss er, dass die Pipitzahoïnsäure keine Säure, sondern ein Oxychinon sei. An derselben Stelle sucht er die nähere Constitution der Pipitzahoïnsäure durch folgende Ueberlegung, die ich mit seinen eigenen Worten hier anführen will, zu erläutern.

„Auf Grund der angeführten Thatsachen wird man zu fol-
„gender Betrachtung geführt. Substrahirt man von der Formel
„der Pipitzahoïnsäure die Formel für Monoxychinon, so ergiebt
„sich der Rest C_9H_{16}.

$$„C_{15}H_{20}O_3 - C_6H_4O_3 = C_9H_{16}.$$

„Denkt man sich in dem Oxychinon eines der drei mit dem
„Benzolkern verbundenen Wasserstoffatome durch einen Kohlen-

1) Ber. Niederrh. Gesell. (1884) 86.

2) Berl. Ber. (1885) 18, 709. Ber. Niederrh. Gesell. (1884) 145.

„wasserstoffrest ersetzt, so müsste diese Seitenkette C_9H_{17} sein. „Dieser Rest C_9H_{17} enthält so viel Wasserstoffatome, dass nur „zwei der neun Kohlenstoffatome miteinander in doppelter Bin„dung stehen können, folglich ist die Annahme eines zweiten „Benzolrings in der Pipitzahoïnsäure nicht möglich.

„Nun sind aber in dem Oxychinon nicht ein, sondern drei „am Benzolkern stehende Wasserstoffatome möglicherweise durch „Kohlenwasserstoffreste in der Pipitzahoïnsäure ersetzt, d. h. es „sind folgende Fälle zu unterscheiden:

„1) Ein Wasserstoffatom ist durch C_9H_{17} ersetzt.

„2) Zwei Wasserstoffatome sind durch C_9H_{18} ersetzt.

„3) Drei Wasserstoffatome sind durch C_9H_{19} ersetzt.

„Der Rest C_9H_{17} ist nach der allgemeinen Formel C_nH_{2n-1} „zusammengesetzt, also der Rest eines der Aethylenreihe ange„hörigen Kohlenwasserstoffs. Sind zwei Wasserstoffatome durch „C_9H_{18} ersetzt, so ergibt sich folgendes. Der Rest C_9H_{18} ist „nach der allgemeinen Formel C_nH_{2n} zusammengesetzt, aus ihm „sind zwei Seitenketten gebildet. Die einfachste Betrachtung er„gibt, dass eine der Seitenketten der einwerthige Rest eines der „Aethanreihe, dass die andere Seitenkette der einwerthige Rest „eines der Aethylenreihe angehörigen Kohlenwasserstoffs sein muss.

„$n = n_1 + n_2$ dann ist

„$C_nH_{2n} = C_{n_1}H_{2n_1+1} + C_{n_2}H_{2n_2-1}$.

„Sind drei Wasserstoffatome ersetzt, so sind aus dem nach der „allgemeinen Formel C_nH_{2n+1} zusammengesetzten Rest C_9H_{19} „drei Seitenketten gebildet. Die analoge Betrachtung wie oben „ergibt, dass zwei dieser Seitenketten einwerthige Reste von „Kohlenwasserstoffen der Aethanreihe sein müssen, während der „dritte ein der Aethylenreihe angehöriger Kohlenwasserstoffrest ist.

„$n = m_1 + m_2 + m_3$

„$C_n + H_{2n+1} = C_{m_1} + C_{m_2} + C_{m_3} + H_{2m_1} + H_{2m_2} + H_{2m_3} + H$.

„$C_nH_{2n+1} = C_{m_1}H_{2m_1+1} + C_{m_2}H_{2m_2+1} + C_{m_3}H_{2m_3-1}$.

„Einerlei ob man ein oder zwei oder drei am Kern ste„hende Wasserstoffatome des Oxychinons in der Pipitzahoïnsäure „durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt annimmt, immer enthält eine „Seitenkette ein doppeltgebundenes Kohlenstoffpaar".

Zuletzt beschreibt er die Einwirkung von Brom auf die Pipitzahoïnsäure in Chloroformlösung, wobei das Brom in die Verbindung eintritt, ohne dass Bromwasserstoff abgespalten wird.

Als Prof. Anschütz die Substanz so weit untersucht hatte, veranlasste er mich, die weitere Bearbeitung dieses Gegenstandes zu übernehmen.

Ehe ich auf die nähere Beschreibung meiner Experimente eingehe, sei es mir gestattet eine Bemerkung über eine vor Kurzem erschienene Arbeit über die Pipitzahoïnsäure zu machen [1]). In diesem Frühjahr gab Mylius eine vorläufige Notiz über die Pipitzahoïnsäure, worin er sie ebenfalls als ein Oxychinon auffasst, ohne dass er den schon ein Jahr vorher in den Sitzungsberichten der Niederrh. Gesellsch. veröffentlichten Vortrag von Anschütz kannte. Nachdem ich gemeinschaftlich mit Prof. Anschütz weitere Untersuchungen über diese Substanz in den Berl. Ber.[2]) bekannt gemacht hatte, hat Mylius[3]) im Einverständniss mit Prof. Anschütz die Resultate seiner Untersuchung im nächsten Heft der Berl. Ber. gegeben. Ich werde bei der Beschreibung meiner Versuche häufig die Gelegenheit wahrnehmen müssen, die von mir gemachten Beobachtungen mit denen von Mylius zu vergleichen, dessen Untersuchung im Wesentlichen die gleiche Richtung wie meine Arbeiten genommen hatte.

Es sei hier bemerkt, dass Mylius für die Pipitzahoïnsäure den Namen „Perezon" vorschlägt. Ich bin diesem Vorschlag nicht beigetreten, da es mir zwecklos scheint, einen bekannten irrationellen Namen mit einer neuen irrationellen Bezeichnung zu vertauschen. Wenn spätere Untersuchungen die Constitution der Pipitzahoïnsäure völlig aufgeklärt haben werden, wird sich ein rationeller Name für dieselbe ohne Schwierigkeit von selbst ergeben.

Die nachfolgende Abhandlung zerfällt in folgende Abschnitte:

I. a) Gewinnung der Pipitzahoïnsäure.
   b) Salze der Pipitzahoïnsäure.
   c) Versuch zur Darstellung des Aethyläthers der Pipitzahoïnsäure.
   d) Versuch zur Darstellung einer Acethylverbindung der Pipitzahoïnsäure.

II. Versuche zur Reduction der Pipitzahoïnsäure.

---

1) Berl. Ber. (1885) 18, 480.
2) Berl. Ber. (1885) 18, 715.
3) Berl. Ber. (1885) 18, 936.

a) Durch Zinnchlorür.
b) Durch Destillation über Zinkstaub.
Einwirkung von Schwefelsäure auf die Pipitzahoïnsäure.
III. Einwirkung von Basen auf die Pipitzahoïnsäure.
1. Aminderivate der Pipitzahoïnsäure.
a) Die Anilidopipitzahoïnsäure.
b) Die o-Toluidopipitzahoïnsäure,
c) Die p-Toluidopipitzahoïnsäure.
d) Die Amidopipitzahoïnsäure.
e) Beweis der Identität des Mylius'schen „Perezonoxims" mit der Amidopipitzahoïnsäure.
2. Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf die Pipitzahoïnsäure.
3. Einwirkung von Ammoniak auf Anilidooxythymochinon.
4. Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Pipitzahoïnsäure.
IV. Die Oxypipitzahoïnsäure.
V. a) Pipitzahoïnsäuredibromid.
b) Oxypipitzahoïnsäuredibromid.
Schlussbetrachtungen.

I. Abschnitt.

a) Gewinnung der Pipitzahoïnsäure.

Die von Herrn Hof-Apotheker Vigener, in Biebrich, käuflich erhaltenen Wurzeln „Radix pereziae" werden zunächst möglichst fein zerstossen und dann mit dem zehnfachen Gewicht Alkohol etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade gekocht, wobei die Lösung sich dunkelroth färbte. Nach fünf Minuten langem Stehen hat sich fast alles Ungelöste abgesetzt; die Lösung wird dann abgegossen, filtrirt, und der Alkohol bis auf ein Zehntel des Volums abdestillirt. Die so erhaltene conc. Lösung wird sofort in ihr fünf- bis zehnfaches Volum 50° warmen Wassers gegossen, wobei die Pipitzahoïnsäure als ein goldgelber

krystallinischer Niederschlag ausfällt, der nach wenigen Minuten abfiltrirt wird.

Es sei hier bemerkt, dass das Filtrat nicht klar, sondern trüb, rehbraun gefärbt ist, dass es in dünnen Schichten fast durchsichtig ist, und unter dem Laboratoriums-Mikroskop keinen Niederschlag zeigt. Durch Ausziehen mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung, oder Verdunsten des rohen Filtrats unter der Luftpumpe oder auf dem Wasserbade, bekommt man stets beträchtliche Mengen eines schwarzbraunen, ganz verharzten Produktes.

Die von dem alkoholischen Auszug im Kolben zurückgebliebenen Wurzeln enthalten noch beträchtliche Mengen Pipitzahoïnsäure und werden noch zwei Mal in gleicher Weise behandelt, wobei die dritte Lösung nur kleine Quantitäten von Pipitzahoïnsäure ergab.

Auf diese Weise wurden im Ganzen 6 Kilo der Wurzeln in drei Portionen behandelt, die folgende Ausbeute lieferten:

300 gr Wurzeln ergaben 10,8 gr Pipitzahoïnsäure = 3,6 %.
1600 „ „ „ 55,7 „ „ = 3,5 „
4000 „ „ „ 147 „ „ = 3,7 „

Das aus warmem Wasser gefällte Produkt wird zunächst auf Thontellern 24 Stunden stehen gelassen, wobei es fast alles Wasser abgibt. Obgleich es nicht rein ist, zeigt es, im Vacuum über Schwefelsäure vollständig getrocknet, den Schmp. 100°, während die reine Pipitzahoïnsäure bei 103°—104° schmilzt. Für die Darstellung der verschiedenen Abkömmlinge wurde die Pipitzahoïnsäure nicht weiter gereinigt.

Vollkommen reine Pipitzahoïnsäure wird leicht durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder Benzol erhalten und stellt schöne goldgelbe flache Blättchen dar. Sie ist ziemlich schwer verbrennbar, wie aus folgenden Resultaten ersichtlich ist.

1. Mit $PbCrO_4$, lieferten 0,1850 gr Substanz, 0,4870 gr CO_2 und 0,1384 gr H_2O.

2. Mit $PbCrO_4$, lieferten 0,1773 gr Substanz, 0,4673 gr CO_2 und 0,1329 gr H_2O.

Im offenen Rohr im Sauerstoffstrom verbrannt.

3. 0,1963 gr Substanz lieferten 0,5181 gr CO_2 und 0,1443 H_2O.
4. 0,1960 „ „ „ 0,5208 „ CO_2 „ 0,1456 H_2O.
5. 0,1421 „ „ „ 0,3768 „ CO_2 „ 0,1048 H_2O.

	Gefunden:					Berechnet für
	1	2	3	4	5	$C_{15}H_{20}O_3$
C. p. ct.	71,79	71,88	72,03	72,47	72,32	72,58
H. p. ct.	8,31	8,33	8,16	8,26	9,19	8,06.

welche drei letzteren Resultate die Formel $C_{15}H_{20}O_3$ bestätigen.

Die Pipitzahoïnsäure sublimirt leicht; mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig, wird aber durch andauerndes Behandeln mit kochendem Wasser theilweise zerlegt.

In Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Benzol ist die Pipitzahoïnsäure leicht löslich, auch in Petroläther löst sie sich in beträchtlichen Quantitäten auf. Heisser Eisessig scheint die Pipitzahoïnsäure zu zersetzen.

b) Salze der Pipitzahoïnsäure.

Diese sind schon von Weld[1]) dargestellt und beschrieben. Durch die von mir angestellten Versuche, dieselben in reinem Zustande zu erhalten, habe ich bemerkt, dass dieselben keineswegs leicht darstellbar sind.

Das Kaliumsalz bildet sich beim Zusatz von wässeriger oder alkoholischer Kalilauge zu einer alkoholischen oder ätherischen Lösung der Pipitzahoïnsäure, und zwar wird ein Mol. Kaliumhydrat in Alkohol zu etwas mehr als einem Mol. Pipitzahoïnsäure in Aether gegeben, es sollte dann die purpurblaue Lösung nur aus Kaliumsalz der Pipitzahoïnsäure und unveränderter Pipitzahoïnsäure bestehen. Da die Lösungsmittel sich sehr leicht verdunsten lassen, versuchte ich das reine Kaliumsalz durch Verdunsten im Vacuum zu erhalten. Es blieb hierdurch aber kein fester Rückstand, sondern nur eine schwarze verharzte Masse.

Die Salze mehrerer der Schwermetalle sind auch von Weld an derselben Stelle beschrieben, und das Kupfersalz hat er analysirt. Das reine Silbersalz, $C_{15}H_{19}O_3Ag$, war mir nothwendig, um zu einem Aether der Pipitzahoïnsäure zu gelangen und ich stellte mir dasselbe dar, indem ich einen Ueberschuss von sal-

1) Ann. Chem. (1855) **95**, 188. J. Ber. Chem. (1855) 492.

petersaurem Silber zu einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes gab, wodurch der von Weld beschriebene, blaue Niederschlag entstand. Dieser lässt sich sehr schlecht abfiltriren, ballt sich gar nicht beim Schütteln zusammen, und ist überhaupt schwer rein zu erhalten. Er wurde abfiltrirt, mit Wasser, in dem das Silbersalz fast unlöslich ist, gut gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

So dargestellt, bildet es ein purpurblaues, amorphes Pulver leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Aether.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen, welche gut mit den der Formel $C_{15}H_{19}O_3Ag$ zukommenden stimmen.

0,2000 gr Silbersalz lieferten 0,0600 gr Ag.

	Berechnet	Gefunden.
Ag p. ct.	30,42	30,00.

c) Versuch zur Darstellung des Aethyläthers der Pipitzahoïnsäure.

Ich versuchte nach der allgemeinen Methode zur Darstellung von Aethern, nämlich der Einwirkung von Aethyljodid oder Aethylbromid auf das Silbersalz der Pipitzahoïnsäure, den Aethyläther dieser Substanz zu erhalten. Es zeigte sich, dass die Einwirkung von Aethyljodid auf Pipitzahoïnsaures Silber keine sehr glatte war, indem nur Harz entstand. Die Einwirkung von Aethylbromid aber verlief besser, ohne indessen eine befriedigende Ausbeute zu ergeben.

Das direkt ausgefällte, gut ausgewaschene trockene Silbersalz wurde mit etwa seinem fünffachen Gewicht Aethylbromid im zugeschmolzenen Rohr eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich ein starker Druck. Nach dem Abfiltriren vom Silberbromid und Abdestilliren oder Verdunstenlassen des überschüssigen Aethylbromids blieb eine dunkelrothe Flüssigkeit zurück, woraus allmälig eine sehr geringe Menge eines krystallinischen Körpers sich ausschied. Es konnte nicht genug für die Elementaranalyse erhalten werden.

Der Körper krystallisirt aus Alkohol in weissen Kryställchen, die bei 141° schmelzen.

d) Versuch zur Darstellung einer Acetylverbindung der Pipitzahoïnsäure.

Um zu einer Acetylverbindung der Pipitzahoïnsäure zu gelangen, konnte man Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid anwenden.

Da aber die Pipitzahoïnsäure eine ungesättigte Seitenkette enthält, war die Gegenwart von Salzsäure nicht wünschenswerth, und das erst genannte Mittel vorzuziehen. Ich erhitzte deshalb die Pipitzahoïnsäure mit ihrem zwei- bis dreifachen Gewicht Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade während dreier Tage. Man kann ungefähr erkennen, wann die Reaction zu Ende ist, da nicht nur die Farbe der Flüssigkeit heller wird, sondern auch beim Abkühlen des Rohrs anfangs die unveränderte Pipitzahoïnsäure sich wieder ausscheidet, was nachher nicht mehr stattfindet. Ich liess den Röhreninhalt im Vacuum über Natronkalk verdunsten, wobei sich das Reactionsprodukt in grossen, farblosen Krystallen ausschied, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig rein erhalten wurden. So dargestellt, bildet diese Substanz gut ausgebildete Prismen, die bei 115° schmelzen und sich in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform leicht lösen.

Herr Privatdocent Dr. Hintze hatte die Güte, diesen Körper krystallographisch zu untersuchen, und ich bin ihm für die nachfolgende Mittheilung zu bestem Dank verpflichtet.

Krystallsystem: rhombisch,

Axenverhältniss: $a : b : c = 0{,}62933 : 1 : 0{,}84507$,

Beobachtete Flächen: $c = (001)0P$

$p = (110)\infty P$

$m = (120)\infty\breve{P}2$

$d = (011)\breve{P}\infty$

$q = (012)^1/_2\breve{P}\infty$

Normalenwinkel.

	Berechnet:	Gemessen:
$001 : 011 =$	*	$40^0 12'$
$001 : 012 =$	$22^0 54'$	$22^0 48'$
$011 : 012 =$	$17^0 18'$	$17^0 24'$
$110 : \bar{1}10 =$	$64^0 22'$	$64^0 20'$

	Berechnet:	Gefunden:
110 : 120 =	19°21′	19°23′
120 : $1\bar{2}0$ =	103° 4′	102°48′
110 : 011 =	*	69°52′
120 : 012 =	59°39′	60°0′.

„Die Krystalle sind kurz prismatisch ausgebildet, mit stark gestreifter Prismenzone.“

Es ist bemerkenswerth, dass diese Verbindung weiss ist, da in jedem anderen Fall die Aether der Chinone gelb bis orange gefärbt zu sein scheinen. Ebenso bemerkenswerth ist ihr Verhalten gegen Kalilauge. Durch diese werden die meisten Ester der Oxychinone leicht gespalten unter Regeneration von Chinon und Säure, und wenn dieses nicht leicht in der Kälte geschieht, findet es doch beim Erwärmen statt. Das Einwirkungsprodukt von Essigsäureanhydrid auf Pipitzahoïnsäure wird aber durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert, was sowohl durch das Nichtauftreten der blauen Farbe des Kalisalzes der Pipitzahoïnsäure, als auch durch den Schmelzpunkt, nämlich 113°, der zurückgewonnenen Verbindung gezeigt wurde.

Allein, da die Rückverwandlung dieses Körpers in Pipitzahoïnsäure und Essigsäure misslang, so wage ich doch nicht mit Sicherheit zu behaupten, dass mithin die Acetylpipitzahoïnsäure vorliegt.

Die Resultate mehrerer Elementaranalysen stimmen mit der Formel eines Acetyläthers der Pipitzahoïnsäure überein.

1) 0,1523 gr Substanz lieferten 0,3909 gr CO_2 und 0,1105 gr H_2O.
2) 0,1024 „ „ „ 0,2645 „ CO_2 „ 0,0700 „ H_2O.
3) 0,1454 „ „ „ 0,3739 „ CO_2 „ 0,1004 „ H_2O.

	Gefunden			Berechnet auf $C_{15}H_{19}O_3 . C_2H_3O$
	1.	2.	3.	
C. p. ct.	70,00	70,44	70,13	70,35
H. p. ct.	8,06	7,59	7,67	7,58.

Dass die ungesättigte Seitenkette noch vorhanden ist, wird durch das Verhalten dieser Verbindung gegen Brom bewiesen. Wird ihr, in Chloroform gelöst, ein Mol. Brom gegeben, so bleibt die rothe Farbe des Broms in der Kälte unverändert. Beim Erhitzen dieser Lösung im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade verschwindet nach einer Stunde die Farbe des Broms und die

Lösung wird farblos. Beim Oeffnen des Rohrs und Verdunsten konnte kein Geruch von Bromwasserstoff bemerkt werden. Es blieb zuletzt eine dicke Flüssigkeit zurück, die bei tagelangem Stehen nicht fest wurde und des Mangels an Substanz wegen habe ich sie nicht weiter untersucht.

II. Abschnitt.

Versuche zur Reduction der Pipitzahoïnsäure.

a) Durch Zinnchlorür.

Schon Anschütz[1]) hatte versucht, das der Pipitzahoïnsäure entsprechende Hydrochinon mittelst schwefliger Säure darzustellen, ohne indessen befriedigende Resultate zu erlangen.

Ich fand, dass sich die Pipitzahoïnsäure sehr leicht und vollständig durch Einwirkung von Zinnchlorür in Salzsäure zu einem farblosen, in Wasser ausserordentlich leicht löslichen Körper reduciren lässt; ebenfalls geschieht dieses in Eisessig durch Einwirkung von Zinkstaub. Das erste Mittel, Zinnchlorür, war vorzuziehen, weil das Zinn sich leicht und vollständig durch Schwefelwasserstoff entfernen lässt. Eine alkoholische Lösung der Pipitzahoïnsäure wurde in eine kalte Salzsäure-Lösung von Zinnchlorür gegossen, wodurch die gelbe Farbe der Lösung sofort verschwand. Nach dem Verdünnen mit Wasser erwärmte ich bis auf 50° und leitete so lange Schwefelwasserstoff ein, bis alles Zinn ausgefällt war; filtrirte das ausgeschiedene Schwefelzinn möglichst schnell ab und destitlirte die klare Lösung unter vermindertem Druck, etwa 40 mm, auf dem Wasserbade in einer Atmosphäre von Kohlensäure ab. Als die Lösung ziemlich concentrirt wurde, bemerkte man fast farblose ölige Tropfen aus der Lösung sich ausscheiden, nach weiterer Destillation färbten sie sich erst gelb, dann braun, und als fast alles Wasser übergegangen war, blieben sie als ein Harz zurück.

---

1) L. c. p. 5.

Dieses Resultat bestätigte das schon von Anschütz veröffentlichte und man musste annehmen, dass das Hydrochinon ausserordentlich leicht zersetzbar ist.

Weitere Versuche in dieser Richtung wurden aufgegeben, um so mehr, als andere Beobachtungen die Chinonnatur der Pipitzahoïnsäure ausser Zweifel setzen.

b) Destillation über Zinkstaub.

Anschütz[1]) hat auch Versuche angestellt, durch die er den Sauerstoff der Pipitzahoïnsäure eliminiren wollte, nämlich die Destillation über glühenden Zinkstaub. Dieses habe ich in grösserem Maassstab wiederholt, ohne indess zu einem bestimmten Resultat zu gelangen.

Je 1 gr der Pipitzahoïnsäure wurde mit 20 gr Zinkstaub im Mörser innig gemischt, in ein Verbrennungsrohr eingefüllt, darauf noch 20 gr Zinkstaub vorgelegt und das Rohr, schief nach vorne geneigt, in den Ofen gesetzt. Ich verdrängte jetzt alle Luft sowohl aus dem Rohr als auch aus der Vorlage durch längeres Einleiten von Wasserstoff. Ich führte die Destillation so aus, dass zunächst nur der Theil des Rohrs, in dem der reine Zinkstaub sich befand, erhitzt wurde, und erst wenn dieser glühend war, zündete ich die hinteren Flammen allmälig an, während ich die Vorlage mit Wasser sehr gut abkühlte. Es entwickelten sich weisse Dämpfe, die sich theilweise zu einem fast farblosen, theilweise zu einem dunkelrothen, viel weniger flüchtigen Oel in der Vorlage condensirten. Eine feste Substanz wurde nie bemerkt. Jede Destillation dauerte etwa zwei Stunden und am Ende einer jeden sammelte ich das Produkt. Durchschnittlich erhielt ich 0,2 bis 0,3 gr des rohen Oels und von 20 solcher Operationen, d. h. von 20 gr Pipitzahoïnsäure bekam ich etwa 5 gr.

Ich destillirte es jetzt unter gewöhnlichem Druck, wobei die Temperatur allmälig von 50^0 bis 330^0 stieg und niemals bemerkte ich, dass ein grösserer Theil bei auch nur annähernd constanter Temperatur überging. Aus diesem Resultat konnte man wenig schliessen und ich habe das Oel nicht weiter untersucht.

---

1) Berl. Ber. (1885) **18**, 711.

Einwirkung von Schwefelsäure auf die Pipitzahoïnsäure.

Liebermann [1]) hat manche interessante Resultate beschrieben, die er durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinone bekommen hat.

Ich untersuchte deshalb das Verhalten der Pipitzahoïnsäure gegen Schwefelsäure. Dabei zeigte sich, dass dieselbe sowohl durch concentrirte als auch mit ihrem halben Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure sofort unter Verkohlung angegriffen wird. Ich stellte den Versuch in mancherlei Art an; z. B. die Pipitzahoïnsäure wurde in Eisessig aufgelöst unter Zusatz von wenigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, sofort trat dunkle Färbung der Flüssigkeit ein und nach wenigen Augenblicken verkohlte die gelöste Säure. Dasselbe Verhalten zeigte sich, wenn ich einer Lösung der Pipitzahoïnsäure in Eisessig eine mit ihrem halben Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure zusetzte.

Dieses ist deshalb bemerkenswerth, weil die später zu beschreibende Oxypipitzahoïnsäure, wie Mylius [2]) fand und welches Resultat ich bestätigte, mit Schwefelsäure sehr leicht beim Erwärmen reagirt, unter Bildung einer gelben Substanz, die eine 1 Mol. Wasser weniger enthaltende Formel besitzt wie die Oxypipitzahoïnsäure, und obgleich diese Reaction bei etwa 50° stattfindet, werden keine harzartigen Produkte gebildet.

III. Abschnitt.

Einwirkung von Basen auf die Pipitzahoïnsäure.

In den letzten Jahren sind von verschiedenen Forschern, hauptsächlich von Zincke, V. Meyer und Goldschmidt, drei neue Reactionen der Chinone untersucht worden, nämlich die Einwirkung von Aminen, von Phenylhydrazin und von salzsaurem Hydroxylamin auf die Chinone.

1) Berl. Ber. (1885) **18**, 966.
2) Berl. Ber. (1885) **18**, 944.

Wenn nun die Pipitzahoïnsäure ein Chinon ist, so muss sie mit Aminen, mit salzsaurem Hydroxylamin und vielleicht auch mit Phenylhydrazin in Reaction treten und charakteristische Producte liefern. In der That ist dies der Fall und besonders reagirt die Pipitzahoïnsäure mit Aminen in sehr glatter Weise und zwar in derselben Art wie die Benzolchinone.

1. Aminderivate der Pipitzahoïnsäure.

Die Einwirkung der primären und secundären Amine auf Chinone ist von Zincke und seinen Schülern eingehend studirt worden. Diese Reaction ist eine so glatte, und die daraus erhaltenen Körper sind so charakteristisch, dass die Reaction einen sehr hohen Werth für die Erkennung der Chinone besitzt.

Wenn man nämlich ein Chinon in Alkohol oder Eisessig auflöst und irgend ein primäres oder secundäres Amin der Lösung zusetzt, so findet selbst in der Kälte sofort eine dunkele Färbung statt, und in manchen Fällen, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, krystallisirt nach einiger Zeit der neue Körper aus. Die Produkte der Reaction sind zweierlei Art: erstens, dunkelfarbige Körper, entstanden durch Eintritt von Aminresten an Stelle von am aromatischen Kern befindlichen Wasserstoffatomen; zweitens, das entsprechende Hydrochinon. Hieraus folgt, dass z. B. für Benzolchinon die Reaction durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden konnte:

1. $C_6H_4O_2 + n(NH.R'R'') = C_6H_{4-n} \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ (NR'R'')_n \end{matrix} \right. + nH_2$

2. $nC_6H_4O_2 + nH_2 = nC_6H_4(OH)_2$.

Das Benzolchinon ist ein Oxydationsmittel; ein Molekül entzieht einem anderen Molekül Chinon ein Wasserstoffatom, und ein zweites Wasserstoffatom dem in Reaction gebrachten Amin. Das erste Molekül Chinon wird dadurch reducirt; der Rest des zweiten Chinonmoleküls vereinigt sich mit dem Aminrest. An dem so entstandenen alkylirten oder phenylirten Monamidochinon kann sich dieselbe Reaction wiederholen, und ein alkylirtes oder phenylirtes Diamidochinon entstehen.

Um die Analogie im Verhalten der Pipitzahoïnsäure mit den in der angedeuteten Richtung untersuchten Benzolchinonen zu zeigen, scheint es zweckmässig, die aus dem Benzo-, Tolu- und Thymochinon und primären respective secundären Aminen erhaltenen Producte übersichtlich zusammenzustellen.

Generatoren.		Producte.
Benzolchinon.	Anilin.	Dianilidobenzochinon.
		Dianilidobenzochinonanilid (5).
Benzolchinon.	o-Toluidin.	Di-o-toluidobenzochinon (3).
Benzolchinon.	p-Toluidin.	Di-p-toluidobenzochinon (3).
Toluchinon.	Anilin.	Monanilidotoluchinon.
		Dianilidotoluchinon (4).
Thymochinon.	Methylamin.	Mono-methylamidothymochinon.
		Di-methylamidothymochinon (1).
Thymochinon.	Dimethylamin.	Mono-dimethylamidothymochinon (2).
Thymochinon.	Anilin.	Dianilidothymochinon (2).
Oxythymochinon.	Anilin.	Monanilido-oxythymochinon (2).

Zugehörige Literatur.

1. Zincke, Berl. Ber. (1881) **14**, 94.
2. Schulz, Berl. Ber. (1883) **16**, 898.
3. Zincke, Berl. Ber. (1883) **16**, 1555.
4. Zincke und v. Hagen, Berl. Ber. (1883) **16**, 1558.
5. Zincke, Berl. Ber. (1885) **18**, 786.
6. Zincke, Berl. Ber. (1885) **18**, 788.

Diese Verbindungen sind fast alle feste, gut krystallisirende Körper von dunkelblauer, blauvioletter oder rother Farbe. Mit salpetriger Säure liefern sie keine gut charakterisirten Verbindungen. Die auffallendste Eigenschaft ist ihr Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure. Werden sie in alkoholischer Lösung mit etwas Schwefelsäure oder Salzsäure eine kurze Zeit gekocht, so wird der Aminrest vollständig durch die Hydroxylgruppe ersetzt nach folgender Gleichung:

$$C_6H_{4-n}\{^{O_2}_{(NR'R'')_n} + nH_2O = C_6H_{4-n}\{^{O_2}_{(OH)_n} + (NHR'R'')_n.$$

Diese Reaction geht sehr glatt vor sich und liefert eine vortreffliche Methode zur Darstellung der Oxychinone und auch dabei ein Mittel zur Bestimmung der Zahl der in den Benzolkern eingetretenen Aminreste.

Schon in seinem Vortrag in der Sitzung der Niederrh. Gesellsch.[1]) hat Anschütz das Verhalten der Pipitzahoïnsäure gegen Anilin und die dabei entstehende Anilidopipitzahoïnsäure beschrieben. Seitdem habe ich mehrere andere ähnliche Derivate der

1) Ber. Niederrh. Ges. (1884) 145. Berl. Ber. (1885) **18**, 709.

Pipitzahoïnsäure erhalten, welche alle die Eigenschaften der phenylirten Amidooxychinone besitzen. Diese sollen jetzt näher beschrieben werden.

a) Die Anilidopipitzahoïnsäure. $C_{15}H_{18}\begin{cases}O_2\\OH\\NH.C_6H_5\end{cases}$.

Anschütz hat durch Einwirkung von Anilin auf in Eisessig gelöste Pipitzahoïnsäure die Anilidopipitzahoïnsäure erhalten. Ebensogut wird sie auch in warmer alkoholischer Lösung dargestellt. Filtrirt man den zunächst auskrystallisirten Theil ab und lässt die Mutterlauge an der Luft verdunsten, so wird das zuerst gebildete Hydrochinon der Pipitzahoïnsäure oxydirt und die rückgebildete Pipitzahoïnsäure verbindet sich ebenfalls mit dem im Ueberschuss vorhandenen Anilin, wodurch die erste Reaction sich wiederholt; so bekommt man zuletzt eine fast theoretische Ausbeute. Bei einem Versuch bekam ich aus 10 gr Pipitzahoïnsäure 12,5 gr Anilid, während man der Theorie nach 13,6 gr erhalten sollte.

Die Bildung des Anilids wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2C_{15}H_{19}\begin{cases}OH\\O_2\end{cases}+NH_2C_6H_5=C_{15}H_{18}\begin{cases}OH\\O_2\\NH.C_6H_5\end{cases}+C_{15}H_{19}(OH)_3.$$

Die Anilidopipitzahoïnsäure stellt dunkelpurpurfarbige glänzende Nadeln dar, die bei 133° schmelzen; sie ist in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und Aether leicht löslich und lässt sich aus warmem Alkohol oder Eisessig umkrystallisiren.

Gegen Reductionsmittel verhält sie sich wie die Pipitzahoïnsäure selbst, indem entweder mit Zinkstaub in Eisessig oder mit Zinnchlorür in Salzsäure, in Alkohol oder Eisessig eine farblose Lösung entsteht, die sich beim Stehen an der Luft wieder oxydirt.

Mit Säuren erwärmt wird die Anilidopipitzahoïnsäure gespalten in Anilin und die Oxypipitzahoïnsäure. Ich werde dieses Verhalten später genauer besprechen.

Durch Erhitzen mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr wird der Aminrest durch die Amidogruppe ersetzt; ich werde auch auf diese Reaction später zurückkommen.

Ich habe keine Spur von einem zweiten Anilid, also einem Dianilid auffinden können.

Bei der Elementaranalyse der Anilidopipitzahoïnsäure begegnete ich denselben Schwierigkeiten wie bei der Pipitzahoïnsäure selbst, wie aus folgenden Resultaten ersichtlich ist.

1. 0,3097 gr Substanz mit fein gepulvertem CuO verbrannt lieferten 0,8406 gr CO_2 und 0,2181 gr H_2O.

2. 0,2524 gr Substanz ebenfalls mit CuO verbrannt, lieferten 0,6829 gr CO_2 und 0,1756 gr H_2O.

3. 0,2277 gr Substanz, in offenem Rohr im Sauerstoffstrom verbrannt, lieferten 0,6178 gr CO_2 und 0,1581 gr H_2O.

4. 0,1974 gr Substanz, im Sauerstoffstrom verbrannt, lieferten 0,5356 gr CO_2 und 0,1362 gr H_2O.

5. 0,4952 gr Substanz lieferten 18,6 cc N bei 25° unter 763,1 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden:				
	$C_{21}H_{25}O_3N$	1	2	3	4	5
C p. ct.	74,34	74,03	73,77	74,00	74,00	
H p. ct.	7,37	7,81	7,72	7,71	7,66	
N p. ct.	4,13					4,18

Gegen Alkalien verhält sie sich etwas verschieden wie die Pipitzahoïnsäure selbst, indem sie sich nur schwierig löst. Die concentrirten Lösungen sind röthlichviolett gefärbt, eine Farbe, die durch Zusatz von viel Wasser in grün übergeht. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Anilidopipitzahoïnsäure zu einer dunkelblauen Lösung, die, in viel Wasser gegossen, keinen Niederschlag, sondern eine klare purpurfarbige Lösung bildet.

b) Die o-Toluidopipitzahoïnsäure.

$$C_{15}H_{18}\begin{cases}O_2\\OH\\NH.[2]C_6H_4[1]CH_3.\end{cases}$$

Diese Verbindung wird beim Mischen von o-Toluidin mit einer warmen Lösung der Pipitzahoïnsäure in Eisessig oder Alkohol, im Verhältniss gleicher Moleküle, gebildet, wobei die gelbe Lösung der Pipitzahoïnsäure in dunkelviolett übergeht. Ich beobachtete, dass, während bei der Darstellung der Anilidopipitzahoïnsäure fast die theoretische Ausbeute erhalten wurde, einerlei ob Eisessig oder Alkohol als Lösungsmittel zur Anwendung kam, bei der Darstellung des o-Toluids, keine sehr gute Ausbeute aus Eisessig, aber eine sehr gute beim Operiren mit warmem Alkohol

erhalten wurde. 5 gr Pipitzahoïnsäure lieferten etwa 5 gr unreines o-Toluid, anstatt 7,1 gr.

Die Reaction ist der des Anilins mit der Pipitzahoïnsäure ganz analog und wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2C_{15}H_{19}\begin{matrix}OH\\O_2\end{matrix} + C_6H_4\begin{bmatrix}1\\2\end{bmatrix}\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix} = C_{15}H_{18}\begin{matrix}OH\\O_2\\NH.[2]C_6H_4[1]CH_3\end{matrix} + C_{15}H_{19}(OH)_3.$$

Gerade wie bei dem Anilid wird, um eine möglichst gute Ausbeute zu bekommen, das zunächst gebildete und auskrystallisirte o-Toluid abfiltrirt und die violette Mutterlauge an der Luft oxydirt, wodurch der Prozess sich wiederholt.

Die rohe o-Toluidopipitzahoïnsäure riecht stark nach Toluidin und muss zur Reinigung mehrmals aus warmem Alkohol umkrystallisirt werden. Das vollkommen reine o-Toluid stellt undeutliche violette Nädelchen dar, die bei 109—111° schmelzen. Mylius, der dieselbe Verbindung dargestellt hat, beobachtete den Schmp. 135—136°. Wodurch dieser Unterschied veranlasst wird, kann ich nicht mit Sicherheit angeben.

Die o-Toluidopipitzahoïnsäure ist ohne Metallglanz und leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Alkohol wird der Toluidinrest durch Hydroxyl ersetzt. Beim Erhitzen mit Ammoniak wird, gerade wie bei der Anilidopipitzahoïnsäure, der Toluidinrest durch die Amidogruppe ersetzt. Auf beide Reactionen werde ich später zurückkommen.

Das Verhalten der o-Toluidopipitzahoïnsäure gegen Alkalien ist dem der Anilidopipitzahoïnsäure ganz analog. Die verdünnten Lösungen sind schmutziggrün, die concentrirten röthlichviolett. Sie löst sich in conc. Schwefelsäure in der Kälte mit blauer Farbe, eine Flüssigkeit, die in viel Wasser gegossen eine röthliche Lösung ohne Niederschlag liefert.

Elementaranalyse:

1. 0,2059 gr Substanz lieferten 0,5620 gr CO_2 und 0,1475 gr H_2O.

2. 0,4587 gr Substanz lieferten 16,7 ccm N bei 11° unter 752 mm Druck.

	Berechnet für $C_{22}H_{27}O_3N$	Gefunden: 1	2
C p. ct.	74,79	74,45	
H p. ct.	7,65	7,96	
N p. ct.	3,96		4,34.

c) Die p-Toluidopipitzahoïnsäure.

$$C_{15}H_{18}\begin{cases}OH\\O_2\\NH[4]C_6H_4[1]CH_3.\end{cases}$$

Dieselbe wird durch Mischen der warmen alkoholischen oder Eisessiglösung von Pipitzahoïnsäure und p-Toluidin, im Verhältniss gleicher Moleküle, dargestellt. Aus 5 gr Pipitzahoïnsäure wurden etwas mehr als 5 gr Toluid erhalten, während die Theorie 7,1 gr verlangt. Das Verfahren zur Gewinnung der p-Toluidopipitzahoïnsäure ist dem bei der Darstellung der Anilido- resp. o-Toluidopipitzahoïnsäure befolgten ganz analog; auch entspricht die Reaction der des Anilins mit der Pipitzahoïnsäure vollkommen, was durch folgende Gleichung ausgedrückt wird.

$$2C_{15}H_{19}\begin{cases}OH\\O_2\end{cases}+C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[4]NH_2\end{cases}=C_{15}H_{18}\begin{cases}OH\\O_2\\NH.[4]C_6H_4[1]CH_3\end{cases}+C_{15}H_{19}(OH)_3.$$

Das zugleich gebildete Hydrochinon der Pipitzahoïnsäure oxydirt sich an der Luft und geht dann wieder in Reaction mit Toluidin. Die rohe p-Toluidopipitzahoïnsäure riecht stark nach Toluidin und sie muss mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt werden. So gereinigt stellt sie lange blaue Nadeln dar, ohne Metallglanz, welche bei 136° schmelzen; Mylius fand 134°. Sie ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig leicht löslich. Gegen alkoholische Schwefelsäure und Ammoniak verhält sie sich ganz der Anilido- resp. o-Toluidopipitzahoïnsäure analog. Ich werde auch diese Reactionen später beschreiben.

Bei der Verbrennung des p-Toluids bin ich auf dieselben Schwierigkeiten gestossen wie bei dem Anilid.

Elementaranalysen:

1. 0,2478 gr Substanz, mit $PbCrO_4$ verbrannt, lieferten 0,6689 gr CO_2 und 0,1809 gr H_2O.

2. 0,2187 gr Substanz, mit $PbCrO_4$ verbrannt, lieferten 0,5914 gr CO_2 und 0,1589 gr H_2O.

3. 0,2341 gr Substanz, im Sauerstoffstrom verbrannt, lieferten 0,6417 gr CO_2 und 0,1688 gr H_2O.

4. 0,4416 gr Substanz lieferten 15,8 ccm N bei 19° unter 756 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden:			
	$C_{22}H_{27}O_3N$	1	2	3	4
C p. ct.	74,79	73,62	73,75	74,75	
H p. ct.	7,65	8,11	8,07	8,01	
N p. ct.	3,96				4,14.

Gegen Alkalien verhält sie sich gerade wie die Anilido- resp. o-Toluidopipitzahoïnsäure. In conc. Schwefelsäure löst sie sich leicht in der Kälte zu einer purpurblauen Lösung auf, die in viel Wasser gegossen eine rothe Lösung ohne Niederschlag liefert.

d) Die Amidopipitzahoïnsäure. $C_{15}H_{18}\begin{cases}OH\\O_2\\NH_2.\end{cases}$

Als ich das Verhalten des Anilids gegen Alkalien untersuchte, bemerkte ich, dass es durch Kochen mit wässerigem Ammoniak eine Veränderung erlitt, indem nach etwa zehn Minuten die blaue Farbe in dunkelrothbraun überging.

Deshalb stellte ich weitere Untersuchungen in dieser Richtung an und zwar nicht nur mit dem Anilid, sondern auch mit den zwei Toluiden. Ich erhitzte diese Verbindungen mit wässerigem und auch mit alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade und bemerkte bald eine bedeutende Veränderung der Farbe der Lösungen, indem die anfängliche Purpurfarbe allmälig in tiefblau überging. Besonders die mit alkoholischem Ammoniak behandelten Proben ergaben eine klare Lösung, während die mit wässerigem Ammoniak behandelten Proben wohl dieselbe blaue Farbe zeigten, aber selbst nach sechsstündigem Erhitzen beträchtliche Mengen ungelösten Bodensatzes enthielten.

Ich untersuchte das mit wässerigem Ammoniak erhaltene Reactionsprodukt zunächst.

Der von der blauen Flüssigkeit abfiltrirte unlösliche Theil war ein Gemenge von dunkelbraunen Nadeln mit etwas harzartiger Substanz. Die Krystalle liessen sich leicht von dem Harz trennen; ihr Schmp. lag zwischen 135° und 140°. Das blaue

Filtrat aus jeder Röhre wurde zunächst einfach auf freier Flamme gekocht. Die blaue Farbe der Lösung ging dabei in eine braunrothe über, und innerhalb weniger Minuten schied sich eine reichliche Masse dunkelbraunrother, glänzender Krystalle ab. Nachdem alles Ammoniak verjagt war, filtrirte ich diese Krystalle ab und trocknete sie.

In allen Fällen, wie die folgende Tabelle zeigt, bekam ich dieselben dunkelbraunrothen Nadeln mit Harz gemengt und die dunkelbraunrothen metallglänzenden Blättchen beim Kochen der Mutterlauge, woraus man schliessen darf, dass durch Einwirkung des wässerigen Ammoniaks auf die Anilido- resp. die o- oder p-Toluidopipitzahoïnsäure dasselbe Produkt gebildet worden ist. Die Mengen der einzelnen Produkte waren aber sehr verschieden, selbst von dem Anilid erhielt ich bei verschiedenen Versuchen sehr wechselnde Ausbeuten, was wahrscheinlich darauf beruht, dass die angewandten Substanzen zu schwer in wässerigem Ammoniak löslich sind.

Rohe Produkte	Mit wässerigem Ammoniak erhitzt		
	Anilid	o-Toluid	p-Toluid
	Schmp.	Schmp.	Schmp.
Krystalle aus Rückstand	135—138°	141°	136—138°
Krystalle aus Mutterlauge	146—148°	146—148°	146—149°

Ich liess diese Produkte vorläufig liegen und untersuchte den Inhalt der anderen Röhren, in denen statt wässerigen alkoholisches Ammoniak angewendet worden war.

Diese zeigten sich in jedem Falle als aus einer tiefblauen Flüssigkeit bestehend, die fast ganz frei von Harz war. Nach dem Filtriren wurden die alkoholischen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen. Als fast alles Ammoniak weg war, konnte man deutlich den Geruch von Anilin resp. Toluidin wahrnehmen.

Die nach dem Verdunsten des Alkohols zurückgebliebenen Rückstände zeigten sich als nicht besonders leicht zu reinigen, aber doch als deutlich krystallinische schmutziggrüne Massen. Sie waren in Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich, selbst in der Kälte, während in Petroläther, Benzol und Aether sie absolut unlöslich waren. Aus Alkohol, beim Verdunsten an der Luft,

wurden sie immer in derselben undeutlich krystallinischen Form erhalten, wie zuerst.

Da Anilin resp. Toluidin unzweifelhaft dabei war, schien es mir möglich zu sein, dass dadurch die Krystallisation erschwert wurde.

Um die flüchtigen Basen zu entfernen unterwarf ich den Rückstand der Destillation mit Wasserdämpfen, wodurch der Haupttheil im Kolben zurückblieb. Ich erhitzte jetzt frische Quantitäten des Anilids und der beiden Toluide, wie oben beschrieben, mit alkoholischem Ammoniak und destillirte die blauen Lösungen sofort mit Wasserdämpfen. Nach wenigen Minuten verschwand die blaue Farbe und es schieden sich in reichlicher Menge dunkelbraunrothe, metallglänzende Blättchen ab, die ganz dasselbe Aussehen, und nach dem Trocknen denselben Schmelzpunkt besassen, wie die oben beschriebenen Produkte aus den Mutterlaugen der Einwirkung von wässerigem Ammoniak. Das dabei erhaltene Destillat roch natürlich stark nach Ammoniak, jedoch konnte man in jedem auch den Geruch von Anilin resp. Toluidin wahrnehmen. Das ganze Verhalten zeigte, dass Anilin resp. Toluidin jedenfalls frei wurde, und dass Ammoniaksalze sich in den blauen Lösungen befanden, welche durch Kochen mit Wasser sich zerlegten, worauf die freien Basen ausfielen.

Ich versuchte deshalb jetzt die Reaction quantitativ zu verfolgen. 4 gr reines Anilid wurden mit etwa der dreifachen theoretisch nöthigen Menge concentrirten alkoholischen Ammoniaks 6 Stunden lang auf 100^0 erhitzt, die so erhaltene tiefblaue Lösung in Wasser gegossen und das Ganze mit Wasserdämpfen so lange destillirt, bis kein Ammoniak mehr wahrnehmbar war. Das ausgeschiedene krystallinische Produkt, das jetzt nicht mehr nach Anilin roch, krystallisirte ich aus Alkohol um, woraus es sich in Form rothbrauner, glänzender Nädelchen abschied, deren Schmelzpunkt bei 150^0 lag.

Zur Gewinnung des Anilins aus dem Ammoniak- und Anilinhaltigen Destillat schüttelte ich dasselbe mit Aether dreimal aus, wusch den ätherischen Auszug so lange mit Wasser, bis das Wasser neutral reagirte, versetzte mit Salzsäure, um das Anilin in das salzsaure Salz überzuführen, und verdampfte dann zur Trockene. Der Rückstand bestand aus fast reinem salzsaurem Anilin und wog 1,2 gr. Offenbar war der Anilinrest vollständig

durch die Amidogruppe ersetzt, denn das erhaltene salzsaure Anilin entsprach fast der Quantität, die man nach der folgenden Reactionsgleichung erhalten musste:

$$C_{15}H_{18}\begin{cases}OH\\O_2\\NH.C_6H_5\end{cases} + NH_3 = C_{15}H_{18}\begin{cases}OH\\O_2\\NH_2\end{cases} + C_6H_5.NH_2.$$

Nämlich 4 gr Anilidopipitzahoïnsäure sollten, der Theorie nach, 1,5 gr salzsauren Anilins geben, während 1,2 gr gefunden worden war.

Ich wiederholte den Versuch jetzt mit 2,1 gr p-Toluidopipitzahoïnsäure in ganz derselben Weise und erhielt daraus einerseits 0,7 gr salzsauren p-Toluidin, anderseits 1,45 gr des rohen krystallinischen Produkts. Der Gleichung

$$C_{15}H_{18}\begin{cases}OH\\O_2\\NH.[4]C_6H_4[1]CH_3\end{cases} + NH_3 = C_{15}H_{18}\begin{cases}OH\\O_2\\NH_2\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[4]NH_2\end{cases}$$

nach, sollten 2,1 gr p-Toluidopipitzahoïnsäure, 1,56 gr Amidopipitzahoïnsäure und 0,85 gr salzsauren p-Toluidins liefern. Aehnliche Resultate erhielt ich mit dem o-Toluid.

Die aus der Anilido-, o-Toluido- oder p-Toluidopipitzahoïnsäure gewonnene Substanz ist offenbar nichts anderes als Amidopipitzahoïnsäure, $C_{15}H_{18}\begin{cases}OH\\O_2\\NH_2\end{cases}$, worauf auch die Analysen stimmen.

Die Amidopipitzahoïnsäure ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser absolut unlöslich; durch Reductionsmittel, z. B. Zinnchlorür und Salzsäure wird sie leicht zu farblosen Lösungen reducirt, aus welchen sie auf Wasserzusatz nicht wieder ausgefällt wird. Beim Stehen dieser Lösungen an der Luft, oder beim Leiten von Luft durch dieselben, wird die Lösung wieder oxydirt und der unveränderte Körper ausgefällt. Aus Alkohol umkrystallisirt stellt die Amidopipitzahoïnsäure braunrothe, glänzende Krystallnädelchen dar, deren Schmelzpunkt bei 151° liegt. In Alkalien löst sie sich mit tiefblauer Farbe auf, welche Farbe auf Wasserzusatz nicht verändert wird. In conc. Schwefelsäure löst sie sich in der Kälte leicht zu einer rothbraunen Lösung auf, die in viel Wasser gegossen eine rothe Lösung ohne Niederschlag liefert. Bei der Verbrennung erhielt ich folgende Zahlen:

1. 0,1493 gr Substanz lieferten 0,3713 gr CO_2 und 0,1128 gr H_2O.

2. 0,3124 gr Substanz lieferten 16,2 ccm N bei 20° unter 753 mm Druck.

3. 0,4175 gr Substanz lieferten 19,5 ccm N bei 13° unter 752 mm Druck.

	Berechnet auf		Gefunden:	
	$C_{15}H_{21}NO_3$	1	2	3
C p. ct.	68,44	67,83		
H p. ct.	7,98	8,38		
N p. ct.	5,33		5,95	5,53.

e) Beweis der Identität des Mylius'schen „Perezonoxims mit der Amidopipitzahoïnsäure.

Mylius[1]) hat auf die Pipitzahoïnsäure freies Hydroxylamin einwirken lassen, um das Oxim darzustellen.

Im allgemeinen werden bei der Einwirkung von freiem Hydroxylamin die Benzolchinone nur reducirt, während durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin Nitrosophenole entstehen.

Allein Mylius hat aus der Pipitzahoïnsäure durch Einwirkung von freiem Hydroxylamin eine gut charakterisirte Verbindung bekommen, die sich als stickstoffhaltig erwies und die er „Perezonoxim" nannte. Mit der Formel $(C_{15}H_{20}O).ON.(OH)$ stimmen die Resultate der Elementaranalyse.

Mylius war geneigt diesen Körper als „Chinonoxim" aufzufassen, er wurde jedoch an dieser Auffassung irre durch die Umwandlung des „Perezonoxims" mit Salzsäure in Ammoniak und „Oxyperezon". Er sagt darüber: „Die Einwirkung der con-„centrirten Salzsäure auf das Perezonoxim findet daher statt nach „der Gleichung:

$$„C_{15}H_{21}NO_3 + HCl + H_2O = C_{15}H_{20}O_4 + NH_4Cl.$$

„Es ist eine ähnliche Zersetzung wie diejenige der Amide, „welche infolge des Austausches des Amins durch Hydroxyl zur „Säure werden. Das Oxyperezon ist nun wirklich eine Art Säure „und es ist sehr wohl denkbar, dass die fragliche Hydroxylamin-„verbindung ihr Amid ist, welches durch die Formel $C_{15}H_{19}O_3.NH_2$ „ausgedrückt werden muss. In diesem Falle wäre die Bildungs-„gleichung die folgende:

$$„C_{15}H_{20}O_3 + OH.NH_2 = C_{15}H_{19}O_3NH_2 + H_2O".$$

---

1) Berl. Ber. (1885) 18, 938.

Wenn nun wirklich der von Mylius dargestellte Körper das Oxim der Pipitzahoïnsäure ist, muss er als ein Nitrosophenol betrachtet werden und gerade wie alle andere Chinonoxime, resp. Nitrosophenole durch gelinde Oxydation entweder vollständig verbrannt werden, oder ein Nitrophenol liefern; anderseits durch Reduction ein Amidophenol geben, dessen wässerige Lösung sich an der Luft nicht oxydiren sollte.

Wenn aber statt der Formel des Oxims ihm die andere wahrscheinliche Formel, also $C_{15}H_{18}\begin{cases}NH_2\\OH\\O_2\end{cases}$, zukäme, würde man keine glatte Oxydation erwarten dürfen; und durch Reduction sollte die entfärbte Lösung sich an der Luft gerade wie das Anilid verhalten, nämlich sich wieder oxydiren, und es würde das unveränderte Amid ausfallen.

Ich stellte mir deshalb das Mylius'sche Oxim nach seinen Angaben dar, und fand, dass durch Erhitzen mit alkalischem Ferridcyankalium keine glatte Oxydation eintritt, die Substanz wurde grösstentheils nicht verändert, oder bei sehr langem Kochen in harzartige Produkte übergeführt: während durch Reduktion, mit Zinnchlorür in Salzsäure, die alkoholische Lösung sich sofort entfärbte, und durch nachheriges Stehen an der Luft die unveränderte Substanz allmälig wieder ausfiel. Dieses Verhalten zeigte deutlich, dass die Substanz jedenfalls kein Chinonoxim war.

Eine weitere Vergleichung des „Perezonoxims" mit der von mir aus Anilido-, o-Toluido, p-Toluidopipitzahoïnsäure mit Ammoniak erhaltenen Amidopipitzahoïnsäure zeigte die völlige Identität beider Substanzen. Die beiden schmelzen bei derselben Temperatur, nämlich 151°, haben dieselbe Farbe, krystallisiren in derselben Art aus Alkohol, zeigen dasselbe Verhalten gegen Lösungsmittel, Alkalien und conc. Schwefelsäure. Die Elementaranalyse ergab auch gut stimmende Zahlen für die Molekularformel: $C_{15}H_{21}O_3N$ nämlich:

1. 0,1780 gr Substanz lieferten 0,4457 gr CO_2 und 0,1391 gr H_2O.

2. 0,4742 gr Substanz lieferten 21,6 ccm N bei 18°, unter 754 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{21}NO_3$	Gefunden: 1	2
C p. ct.	68,44	68,28	
H p. ct.	7,98	8,68	
N p. ct.	5,33		5,28

Diese Resultate sind in verschiedener Hinsicht bemerkenswerth. Erstens ist es bewiesen, dass Ammoniak den Anilin- resp. Toluidinrest in Chinonen ersetzen kann, und damit ist eine Methode zur Darstellung der Amidochione gegeben, die, wie später gezeigt werden wird, offenbar allgemeiner anwendbar ist. Zweitens ist gezeigt, dass es möglich ist durch Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf Chinone Amidochinone darzustellen, wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}O\\O\end{cases}> + OH.NH_2 = C_6H_3\begin{cases}O\\O\\NH_2\end{cases}> + H_2O.$$

2. Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf die Pipitzahoïnsäure.

Durch eine Reihe von Versuchen hat Goldschmidt[1]) gezeigt, dass Chinone mit salzsaurem Hydroxylamin in sehr glatter Weise reagiren, wenn sie in wässeriger oder alkoholischer Lösung zusammengebracht werden. Die so erhaltenen Derivate werden, wie die entsprechenden Derivate der Ketone, „Oxime" genannt. Er hat ausserdem gefunden, dass, während Phenanthrenchinon und β-Naphtochinon mit einem Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin Dioxime liefern, die übrigen Chinone, d. h. die Chinone der Benzolreihe, α-Naphtochinon und Anthrachinon nur Monoxime zu bilden im Stande sind. Mit anderen Worten, die Chinone, in denen die zwei Sauerstoffatome in p-Stellung zu einander stehen, liefern nur Monoxime; enthält aber ein Chinon die zwei Sauerstoffatome in o-Stellung, so reagiren sie mit salzsaurem Hydroxylamin wie Diketone, und es werden beide Sauerstoffatome ersetzt. Goldschmidt zeigte ferner, dass die p-Chinonoxime identisch sind mit den früher als Nitrosophenole bezeichneten Substanzen.

Ausserdem hat derselbe das freie Hydroxylamin auf Chinone

1) Berl. Ber. (1883) **16**, 2178; 2179. (1884) **17**, 213; 215; 2061; 2063; 2064.

einwirken lassen. Gewöhnlich scheint, wie oben bereits bemerkt, das Chinon unter diesen Umständen reducirt zu werden, nur bei einem Chinon, dem Retenchinon, welches dem Phenanthrenchinon analog constituirt ist, wurde bei Einwirkung von freiem Hydroxylamin die Bildung eines Chinonoxims beobachtet.

Nach diesen Resultaten durfte man kaum erwarten, durch Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf Pipitzahoïnsäure, die offenbar in die Reihe der p-Chinone gehört, ein Oxim derselben zu erhalten, und in der That entsteht bei dieser Reaction die Amidopipitzahoïnsäure wie oben zweifellos nachgewiesen wurde. Es schien indess möglich, mit salzsaurem Hydroxylamin das Oxim der Pipitzahoïnsäure zu gewinnen. Wenn auch meine in dieser Richtung unternommenen Versuche kein glattes Resultat ergaben, so will ich dieselben doch kurz beschreiben.

Ich stellte zunächst verschiedenartige Versuche mit der Pipitzahoïnsäure an. Sie wurde in alkoholischer Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins und einigen Tropfen verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, wobei, nach einer Stunde, die Lösung sich dunkel färbte. Auch erhitzte ich die Pipitzahoïnsäure in alkoholischer Lösung ebenfalls mit etwas mehr als der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins und einigen Tropfen Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr bei 140°. Bei diesen verschiedenen Versuchsbedingungen erhielt ich, beim Eingiessen der dunkel gefärbten Lösungen in viel Wasser, nur harzartige Producte. Dies war nicht sehr auffallend, da das salzsaure Hydroxylamin mit Benzol- und mit Toluchinon in concentrirter Lösung dieselben unter Verkohlung zerstört. Man hat aber die diesen Chinonen entsprechenden Oxime in der Weise erhalten können, dass man das Chinon in ganz verdünnter Lösung der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins neben einigen Tropfen Salzsäure zusetzte und einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen liess. In dieser Weise versetzte ich auch die Pipitzahoïnsäure mit etwas mehr als der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins. Die Pipitzahoïnsäure wurde in ihrem zwanzigfachen Gewicht 50 p. ct. Alkohols bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöst, das salzsaure Hydroxylamin zugesetzt, hierzu einige Tropfen verd. Salzsäure gegeben und das Ganze einfach stehen gelassen. Schon nach zwei Tagen war die Lösung dunkler geworden; nach achttägigem Stehen goss ich diese dunkele Lösung

in ziemlich viel Wasser. Hierbei entstand ein dunkeler, rother Niederschlag, welcher beim tüchtigen Schütteln krystallisirte und sich leicht abfiltriren liess. 5 gr Pipitzahoïnsäure lieferten 4,9 gr dieses Products. Derselbe sieht gar nicht schlecht aus, bewies sich aber als sehr schwer zu reinigen. Er ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff ungemein leicht löslich, und in Petroläther schwer löslich. Ich versuchte den Körper aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren; dadurch aber fiel das verunreinigende Harz mit der Verbindung aus. In ähnlicher Weise versuchte ich aus einer Mischung von trockenem Aether und Petroläther das vermuthliche Oxim zu reinigen, auch ohne Erfolg.

3. Einwirkung von Ammoniak auf Anilidooxythymochinon.

Es ist bei der Besprechung der Amidopipitzahoïnsäure darauf hingewiesen worden, dass die Bildungsweise derselben aus Anilido- resp. o-Toluido- und p-Toluidopipitzahoïnsäure und Ammoniak eine Reaction sei, nach der man wohl auch bei den analogen Anilin- oder Toluidinverbindungen anderer Chinone die Amidoabkömmlinge erhalten könne.

Die Pipitzahoïnsäure ist offenbar dem Oxythymochinon sehr ähnlich. Ich habe daher das Anilidooxythymochinon mit Ammoniak behandelt, einerseits um das Anilidooxythymochinon mit der Anilidopipitzahoïnsäure zu vergleichen, andererseits um die Reaction des Ammoniaks auf Anilidochinone an einem weiteren Beispiel zu studiren.

Zur Darstellung des Oxythymochinons wurde zunächst das Nitrosothymol nach den Angaben von R. Schiff[1]) dargestellt; das rohe, halbgetrocknete Produkt mit Zinnchlorür in rauchender Salzsäure reducirt, welche Reduction quantitativ erfolgt, das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt, und die abfiltrirte Lösung von gelöstem Schwefelwasserstoff durch halbstündiges Sieden befreit. Nach dem Erkalten wurde diese Lösung des Amidothymols nach den Angaben von Andresen[2]) mit unterbromigsaurem Kalium oxydirt. Es sei beiläufig bemerkt, dass es wünschenswerth ist, keinen Ueberschuss von unterbromigsaurem Kalium zu der Lösung zu geben, da sonst das gebildete Thymochinon sich bromirt. Man tropft zweckmässig die Lösung des unterbromigsauren Kaliums in die salzsaure Lösung des Amidothymols ein, und schüttelt bei jedem Zusatz des Reagenzes die Flüssigkeit kräftig um.

1) Berl. Ber. (1875) **8**, 1500.
2) Journ. pr. Ch. [2] 23. 172.

Das so erhaltene Thymochinon ist schön krystallinisch und wird sofort abfiltrirt und getrocknet. Die Ausbeute beträgt mehr als 80 p. ct. des angewandten Thymols. Eine noch bessere Ausbeute wird erhalten, wenn man das Nitrosothymol mit genügender Vorsicht darstellt, nämlich unter möglichster Vermeidung der Ausscheidung von unverändertem Thymol.

Das rohe Thymochinon wurde jetzt nach den Angaben von H. Schulz[1]) in das Dimethylamidothymochinon übergeführt, indem man es in seinem zwanzig- bis fünfundzwanzigfachen Gewicht Alkohols bei gewöhnlicher Temperatur auflöst, und etwas mehr als die berechnete Menge salzsaures Dimethylamin und die berechnete Menge Kalilauge zusetzt. Dieses Produkt wurde gerade so weiter behandelt, wie Schulz in seiner Abhandlung vorschlägt. Das Oxythymochinon krystallisirt in prachtvollen, der Pipitzahoïnsäure ausserordentlich ähnlichen, gelben Blättchen, und das rohe Produkt schmilzt bei 164—165°. Das vollkommen reine schmilzt, nach H. Schulz, bei 166°.

Dem in Alkohol aufgelösten Oxythymochinon wurde die berechnete Menge Anilin zugefügt und hierdurch das von Schulz[2]) beschriebene Anilidooxythymochinon erhalten. Dieser Körper krystallisirt sehr schön und lässt sich leicht durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen.

Diamidothymochinon oder Amidooxythymochinonimid.

Das Verhalten des Anilidooxythymochinons gegen Ammoniak habe ich nur in alkoholischer Lösung untersucht, da, wie bei der Darstellung der Amidopipitzahoïnsäure gezeigt wurde, es wünschenswerth ist, eine Lösung des Anilidochinons der Einwirkung des Ammoniaks auszusetzen, und nicht, wie es etwa mit wässerigem Ammoniak der Fall sein würde, den ungelösten Körper.

Es wurden also je ein Gramm Anilidooxythymochinon mit 20 ccm des concentrirtesten alkoholischen Ammoniaks in einem Rohr eingeschmolzen und im Wasserbade erhitzt. Da das angewandte Anilid nicht besonders leicht löslich in kaltem Alkohol ist, schüttelte ich das Rohr dann und wann kräftig, um das Anilid in Lösung zu bringen. Schon nach dreistündigem Erhitzen bemerkte man, dass die Farbe der Lösung von rothbraun in dunkelblau überging. Ich erhitzte indess noch zwei Tage, bis eine reichliche Abscheidung von schwarzblauen, glänzenden Nadeln stattgefunden hatte und die Lösung blau gefärbt und durchsichtig war. Ich filtrirte die blauen Krystalle ab, wusch mit kaltem

---

1) Berl. Ber. (1883) **16**, 898.
2) Berl. Ber. (1883) **16**, 902.

Alkohol und trocknete die Nadeln im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur.

Die erste Frage war, ob Anilin überhaupt und in welcher Quantität frei geworden war. Um das Anilin zu gewinnen, destillirte ich die Mutterlauge mit Wasserdampf eine Stunde lang, wobei nur sehr wenig eines Rückstandes aus der Lösung sich ausschied. Durch dreimaliges Ausziehen des Destillats mit Aether, Auswaschen des ätherischen Auszugs mit Wasser bis er neutral reagirte, Trocknen mit Chlorcalcium und Einleiten von Salzsäuregas erhielt ich einen weissen Niederschlag von salzsaurem Anilin. Bei drei Versuchen wurden folgende Resultate erhalten:

1. 1 gr Anilid in 15 ccm alkoholischem Ammoniak lieferten 0,45 gr des schwarzen Produktes und 0,15 gr salzsauren Anilins vom Schmp. 193°.

2. 4 gr Anilid in 60 ccm alkoholischem Ammoniak lieferten 2,1 gr des schwarzen Produktes und 0,95 gr salzsauren Anilins.

3. 4 gr Anilid mit 40 ccm alkoholischem Ammoniak lieferten 2,0 gr des schwarzen Produktes und 1,0 gr salzsauren Anilins.

Auf diese Zahlen werde ich später zurückkommen.

Ich untersuchte zunächst den als Hauptprodukt der Reaction anzusehenden schwarzen Körper. Derselbe zeigte sich als von Harz vollkommen frei; die Krystalle haben eine fast schwarze Farbe und ausgezeichneten Metallglanz. In gepulvertem Zustande besitzt er eine dunkelgrüne Farbe. Er schmilzt nicht; bei hoher Temperatur sublimirt er in schwarzen Nadeln von demselben Aussehen wie der ursprüngliche Körper. In Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroläther ist er so gut wie unlöslich, ebenfalls in Wasser. In kaltem Alkohol ist er gleichfalls unlöslich, in der Wärme wird der Alkohol blau gefärbt, aber es wird eine nur so geringe Menge aufgelöst, dass er sich nicht daraus umkrystallisiren lässt. Siedender Eisessig löst die Substanz in reichlicheren Quantitäten auf, aus welcher Lösung aber beim Erkalten fast alles als schwarze Blättchen auskrystallisirt. In Salzsäure, selbst verdünnter, löst er sich sehr leicht. Diese letztere Eigenschaft besonders deutete darauf hin, dass ein Amidokörper vorlag. Eine Elementaranalyse der rohen Substanz lieferte folgende Zahlen:

1. 0,2031 gr Substanz, im offenen Rohr im Sauerstoffstrom verbrannt, lieferten 0,4563 gr CO_2 und 0,1398 gr H_2O.

2. 0,4384 gr Substanz lieferten 54,5 ccm N bei 7°, unter 743 mm Druck.

	1.	2.
C p. ct.	61,27	
H p. ct.	7,64	
N p. ct.		14,86.

Diese Zahlen stimmten ziemlich gut mit der aus der Formel des noch unbekannten Diamidothymochinons berechneten überein. Um bessere Zahlenwerthe zu erhalten, krystallisirte ich das rohe Diamidothymochinon aus heissem Eisessig um. Beim Erkalten der Eisessiglösung krystallisirte fast alles aus, so dass die Mutterlauge nur dunkelblau gefärbt war. Nachdem die abfiltrirten Krystalle zwei Tage im Vacuumexsiccator über Natronkalk gelegen hatten, konnte der Geruch nach Eisessig nicht mehr wahrgenommen werden.

Die Krystalle sind kleine blauschwarze Blättchen von prachtvollem Metallglanz und blauem Schimmer. Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

1. 0,2149 gr Substanz lieferten 0,4630 gr CO_2 und 0,1450 gr H_2O.
2. 0,1857 gr Substanz lieferten 0,4006 gr CO_2 und 0,1193 gr H_2O.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_{10}H_{14}N_2O_2$	1.	2.
C p. ct.	61,85	58,76	58,83
H p. ct.	7,21	7,49	7,14.

Die Substanz wurde jetzt wieder aus Eisessig umkrystallisirt, da diese neuen Analysen zwar unter sich, aber nicht mit den Analysen der rohen, nicht aus Eisessig umkrystallisirten Substanz übereinstimmten, und wieder analysirt.

1. 0,1788 gr Substanz lieferten 0,3876 gr CO_2 und 0,1166 gr H_2O.
2. 0,2196 gr Substanz lieferten 23 ccm N bei 9,5° unter 753 mm Druck.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{10}H_{14}N_2O_2$	$C_{10}H_{14}N_2O_2+{}^1/_2(C_2H_4O_2)$	1.	2.
C p. ct.	61,85	58,92	59,12	
H p. ct.	7,21	7,14	7,24	
N p. ct.	14,43	12,50		12,58

Diese Zahlen stimmen mit den eben angegebenen überein, und sehr gut auf das Diamidothymochinon mit einem halben Molekül Essigsäure.

Die aus Eisessig umkrystallisirte, im Vacuum zwei Tage getrocknete Substanz wurde nun zur Bestimmung der Essigsäure im Achatmörser fein gepulvert, wobei man schwach, aber deutlich den Geruch nach Essigsäure wahrnehmen konnte und in einem Liebig'schen Trockenrohr so lange auf 100° erhitzt, bis das Gewicht constant blieb. Während des Erhitzens wurde, bei 30 mm Druck, ein schwacher Luftstrom durch den Apparat geleitet.

1. 0,5756 gr Substanz verlor 0,0768 gr.
2. 0,3676 „ „ „ 0,0492 „

	Berechnet für: $(C_{10}H_{14}N_2O_2)+{}^1/_2(C_2H_4O_2)$	Gefunden: 1.	2.
$(C_2H_4O_2)$ p. ct.	13,39	13,34	13,44.

Die so von Essigsäure befreite Substanz wurde auf's Neue analysirt.

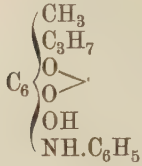
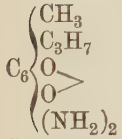
1. 0,1956 gr Substanz lieferten 0,4412 gr CO_2 und 0,1269 gr H_2O.

2. 0,2457 gr Substanz lieferten 29,3 ccm N bei 2^0 unter 766 mm Druck.

	Berechnet für: $C_{10}H_{14}N_2O_2$	Gefunden: 1.	2.
C p. ct.	61,85	61,51	
H p. ct.	7,21	7,21	
N p. ct.	14,43		14,97.

Diese Analysenzahlen lassen keinen Zweifel mehr übrig, dass die Substanz Diamidothymochinon $C_6\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\\O_2\\(NH_2)_2\end{cases}$ oder Amidooxythymochinonimid $C_6\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\\O\\NH\\OH\\NH_2\end{cases}$ ist. Das Ammoniak hat folglich etwas anders auf Anilidooxythymochinon eingewirkt, wie auf Anilidopipitzahoïnsäure. Zwar wurde auch hier der Anilinrest durch eine Amidogruppe ersetzt. Ob das andere Stickstoffatom ein Chinonsauerstoffatom oder den Hydroxylrest des Oxythymochinons ersetzt, muss ich dahin gestellt sein lassen, wenn mir auch die weiter unten angeführten Eigenschaften mehr für Diamidothymochinon als für Amidooxythymochinonimid zu sprechen scheinen.

Allein die Ausbeute an Diamidothymochinon ist keineswegs quantitativ; es findet sich neben demselben ein in Alkohol leicht löslicher, amorpher, dunkelbrauner Körper, der nicht näher untersucht wurde. Aus folgenden Zusammenstellungen geht der Verlauf der drei Versuche hervor, die oben (pag. 35) angeführt wurden, bei denen allerdings die Ausbeute bei den zuletzt ausgeführten Operationen beträchtlich besser ist, als die Ausbeute bei dem zuerst ausgeführten Versuch.

		Berechnet auf:	Gefunden:		
			1.	2.	3.
	p. ct.	71,5	45,0	52,0	50,0
$C_6H_5NH_2.HCl$	p. ct.	47,7	15,0	23,8	25,0.

Das Diamidothymochinon löst sich in Salzsäure zu einer rosenrother Lösung; beim Eindampfen dieser Lösung wird die Salzsäure wieder frei. Mit concentrirter Kalilauge gekocht, wird es unter Ammoniakentwickelung aufgelöst und beim Ansäuren mit Salzsäure fällt ein röthlicher Niederschlag aus. Mit Zinnchlorür und Salzsäure wird es sofort aufgelöst und reducirt. Wird diese farblose Lösung mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunsten gelassen, so bleibt kein Rückstand zurück; wird der reducirten Lösung das Zinn durch Schwefelwasserstoff entzogen und die farblose Lösung an der Luft stehen gelassen, so färbt sie sich sehr schnell wieder rosenroth.

4. Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Pipitzahoïnsäure.

In der letzten Zeit hat Zincke[1]) das Verhalten des Phenylhydrazins auf die Chinone näher studirt. Seine Hauptresultate sind, 1) dass Chinone der Benzolreihe das freie Phenylhydrazin vollständig zersetzen, unter Freiwerden von Stickstoff und Bildung von Substanzen, die er nicht näher untersuchte, und 2) dass Chinone der Naphtolreihe und Phenanthrenchinon mit salzsaurem Phenylhydrazin gut characterisirte Verbindungen bilden.

Ich habe deshalb sowohl das freie als auch das salzsaure Phenylhydrazin auf die Pipitzahoïnsäure einwirken lassen.

Wenn man nämlich einem Molekül Pipitzahoïnsäure in kaltem Alkohol ein Molekül Phenylhydrazin, ebenfalls in Alkohol gelöst, zusetzt, so findet sofort eine Gasentwickelung statt und nach kurzer Zeit nimmt die orangefarbige Pipitzahoïnsäurelösung eine dunkelrothe Färbung an. Ich verfolgte nun die Reaction

---

1) Berl. Ber. (1883) **16**, 1563. (1884) **17**, 1809; 3026. (1885) **18**, 209.

quantitativ und sammelte das entwickelte Gas über Wasser, in welchem es unlöslich war und bestimmte das Volum und seine Eigenschaften. Zu 1 gr Pipitzahoïnsäure, in kaltem Alkohol gelöst, gab ich 0,5 gr freies Phenylhydrazin, füllte das Gefäss sofort bis zum Rand mit Alkohol, verschloss dasselbe mit einem durchbohrten Stopfen, von dem das Gas mittelst eines nach unten gebogenen Glasrohrs in einen über Wasser stehenden Eudiometer geleitet wurde. Die Gasentwickelung war zuerst ziemlich regelmässig, und dauerte im Ganzen 24 Stunden. Das Volum des entwickelten Gases betrug etwa 50 ccm bei 20^0. Es war geruchlos, ein eingetauchtes Licht erlosch darin sofort, mit Kalkwasser lieferte es keinen Niederschlag; Eigenschaften, welche es als Stickstoff erkennen liessen. Das Volum des entwickelten Gases betrug etwas mehr als die Hälfte des in 0,5 gr Phenylhydrazin enthaltenen Stickstoffs, und ich konnte hoffen, dass eine ziemlich glatte Reaction eingetreten war. Allein beim Verdunsten der alkoholischen Lösung an der Luft blieb nur ein verharztes Product zurück, welches ich nicht weiter untersuchte.

Auch das Verhalten der Pipitzahoïnsäure gegen salzsaures Phenylhydrazin wurde von mir geprüft. 1 gr Pipitzahoïnsäure in 100 ccm Alkohol wurde mit 1 gr salzsauren Phenylhydrazins in 10 ccm Wasser gemischt und bei Zimmertemperatur zwei Tage sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war die orangefarbige Lösung der Pipitzahoïnsäure dunkelroth geworden. Ich verdünnte die Lösung mit Wasser, wodurch ein rothbrauner, verharzter Niederschlag entstand, der allerdings zum Theil krystallinisch war, aber wenig zur Untersuchung einladende Eigenschaften besass. Bei diesem Versuch konnte ich keine Gasentwickelung wahrnehmen.

Des ungünstigen Characters des Productes wegen wurde es nicht weiter untersucht.

IV. Abschnitt.

Die Oxypipitzahoïnsäure. $C_{15}H_{18}\begin{cases}O\\O\\(OH)_2\end{cases}$.

Bei der Untersuchung des Verhaltens der Verbindungen von Chinonen mit Ammoniakbasen, wie z. B. Chinonaniliden, hat Zincke [1]) gefunden, dass durch Kochen der alkoholischen Lösung der Anilide mit Schwefelsäure oder Salzsäure, der Ammoniakrest durch Hydroxyl nach folgender Gleichung ersetzt wird.

$$C_6H_3\begin{cases}O\\O\\NR'R''\end{cases} + H_2O = C_6H_3\begin{cases}O\\O\\OH\end{cases} + NHR'R''$$

wo R' und R'' entweder Wasserstoffatome oder Alkoholradicale sein können. An keiner Stelle aber giebt er nähere Angaben für die Ausführung dieser Reaction an.

Ein qualitativer Versuch mit der Anilidopipitzahoïnsäure zeigte, dass eine alkoholische Lösung derselben, mit etwas Schwefelsäure versetzt, sehr leicht durch Kochen ihre Farbe verändert. Auf Zusatz von Wasser fällt ein rother Niederschlag von sehr homogenem Aussehen aus, welcher sich leicht mit Aether ausschütteln lässt und prachtvoll aus diesem Lösungsmittel beim Verdunsten krystallisirt. Diese Reaction vollzieht sich ebenso leicht mit den Toluiden und der Amidopipitzahoïnsäure. Die so erhaltene Substanz wurde aus Alkohol umkrystallisirt, woraus sie sich in rothen Blättern abscheidet, und analysirt. Der Schmp. lag bei 127—129°.

1. 0,1920 gr Substanz lieferten 0,4726 gr CO_2 und 0,1414 gr H_2O.

2. 0,1852 gr Substanz lieferten 0,4558 gr CO_2 und 0,1350 gr H_2O.

	Berechnet für: $C_{15}H_{20}O_4$	Gefunden: 1.	2.
C p. ct.	68,18	67,13	67,12
H p. ct.	7,57	8,18	8,10.

Trotz dieser gut untereinander übereinstimmenden Zahlen stimmten dieselben nicht mit den aus der Formel der Oxypipitzahoïnsäure: $C_{15}H_{20}O_4$ berechneten überein.

1) p. 20.

Bei einer zweiten Darstellung dieses Körpers wurde Benzol als Krystallisationsmittel angewandt, woraus er in kleinen rothen Blättchen auskrystallisirt. Hierbei zeigte sich, dass die so gewonnene Oxypipitzahoïnsäure nicht rein war, da beim Auflösen des rohen Productes in Benzol ein hellgelber Rückstand zurückblieb, welcher mit der Oxypipitzahoïnsäure aus Alkohol auskrystallisirt war. Die durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigte Substanz schmolz bei 124° sehr constant, lieferte aber bei der Elementaranalyse Zahlen, die noch immer nicht mit denen für die Formel der Oxypipitzahoïnsäure übereinstimmten.

1. 0,2261 gr Substanz im offenen Rohr im Sauerstoffstrom verbrannt, lieferten 0,5512 gr CO_2 und 0,1656 gr H_2O.

2. 0,2319 gr Substanz lieferten, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,5600 gr CO_2 und 0,1709 gr H_2O.

Die Substanz wurde jetzt wieder aus Benzol umkrystallisirt.

3. 0,1515 gr Substanz, im Sauerstoffstrom verbrannt, lieferten 0,3687 gr CO_2 und 0,1119 gr H_2O.

	Berechnet für:	Gefunden:		
	$C_{15}H_{20}O_4$	1.	2.	3.
C p. ct.	68,18	66,47	66,00	66,37
H p. ct.	7,57	8,13	8,18	8,20.

Ich veränderte jetzt die Methode zur Darstellung der Oxypipitzahoïnsäure, da der Gedanke nahe lag, dass bis jetzt zu viel Schwefelsäure benutzt worden sei. Die Anilidopipitzahoïnsäure, in verdünntem Alkohol aufgelöst, wurde am Rückflusskühler zum Sieden gebracht und während des Siedens verdünnte Schwefelsäure eintropfen gelassen, bis die blaue Farbe in roth überging. Nach kurzem Kochen liess ich die Lösung erkalten, wobei ein grosser Theil der Oxypipitzahoïnsäure auskrystallisirte, welchen ich dann aus Benzol umkrystallisirte. Der Oxykörper zeigte fast dasselbe Aussehen wie der früher dargestellte, aber der Schmelzpunkt lag bei 138° und wurde durch dreimaliges Umkrystallisiren aus Benzol nicht verändert. Ich verfuhr nun bei zwei Operationen wie folgt:

1. 3,3 gr Anilidopipitzahoïnsäure wurden in 80 ccm Alkohol und 40 ccm Wasser aufgelöst und die Lösung zum Sieden gebracht. Ich liess jetzt concentrirte Schwefelsäure, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, langsam in die Anilidolösung tropfen, wobei 20 ccm der Schwefelsäure nöthig waren, bis die

ursprünglich blaue Färbung in dunkelroth überging. Die beim Erkalten auskrystallisirende Oxypipitzahoïnsäure zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den Schmp. 138°. Das als salzsaures Salz zurückgewonnene Anilin wog 0,9 gr.

2. 2,3 gr Anilidopipitzahoïnsäure in 60 ccm Alkohol und 20 ccm Wasser verbrauchten 17 ccm derselben Schwefelsäure. Das aus Benzol umkrystallisirte Produkt zeigte den Schmp. 133° bis 134°.

Bei diesen beiden Versuchen wurde keine Spur der oben erwähnten gelben Substanz erhalten.

Die Elementaranalyse der bei 138° schmelzenden Oxypipitzahoïnsäure lieferte folgende Zahlen.

1. 0,1579 gr Substanz im Sauerstoffstrom verbrannt lieferten 0,3922 gr CO_2 und 0,1121 gr H_2O.

Ich krystallisirte jetzt die Substanz wieder aus Benzol um: Schmelzpunkt 138,5°.

2. 0,1447 gr Substanz lieferten 0,3588 gr CO_2 und 0,1010 gr H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{20}O_4$	Gefunden: 1	2
C p. ct.	68,18	67,74	67,63
H p. ct.	7,57	7,88	7,75.

Diesen Zahlen nach muss das Produkt fast reine Oxypipitzahoïnsäure gewesen sein.

Ich versuchte zunächst, ob dasselbe Resultat bei Anwendung von verdünntem Eisessig statt des Alkohols erhalten würde. Ich führte den Versuch gerade in derselben Weise aus, wie wenn ich Alkohol als Lösungsmittel anwandte.

3 gr Anilidopipitzahoïnsäure in 80 ccm Eisessig und 40 ccm Wasser verbrauchten 10 ccm der verdünnten Schwefelsäure. Die aus Benzol umkrystallisirte Oxypipitzahoïnsäure zeigte den Schmelzpunkt 129—130°, und es war verhältnissmässig viel der gelben Substanz entstanden. Das zurückgewonnene Anilin wog 1,1 gr $C_6H_5NH_2HCl$, während die Theorie 1,11 gr verlangt.

Von der mehrfach erwähnten gelben Substanz wurde zu einer eingehenderen Untersuchung zu wenig erhalten; sie zeigte folgendes Verhalten. Sie schmilzt nicht und zersetzt sich bei hoher Temperatur. Sie ist in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht, in Aether und besonders Benzol fast unlöslich. Aus ver-

dünntem Eisessig umkrystallisirt und analysirt ergab sie folgende Zahlen. Sie ist Stickstofffrei. 0,0797 gr Substanz lieferten 0,1999 gr CO_2 und 0,0409 gr H_2O.

Gefunden:

C p. ct. 68,40
H p. ct. 5,70.

Der Kohlenstoffgehalt der Oxypipitzahoïnsäure würde also bei Anwesenheit dieser Substanz erhöht, die Richtigkeit der von mir mit einer ungenügenden Menge Substanz ausgeführten Analyse vorausgesetzt.

Die Oxypipitzahoïnsäure löst sich sehr leicht in Aether, Chloroform und warmem Alkohol, Eisessig und Benzol, wenig in Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Am besten wird sie aus Benzol umkrystallisirt. Mit Aetzalkalien bildet sie Salze, deren wässerige oder alkoholische Lösungen purpurfarbig sind. Mit wässerigem Bariumhydroxyd bildet sie einen grünen Niederschlag, der in Alkohol leicht löslich ist. Wird das Ammoniaksalz in warmem Alkohol dargestellt, so krystallisirt dasselbe beim Erkalten aus. Mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt konnte kein Ester erhalten werden, wie es bei der Pipitzahoïnsäure der Fall ist.

Mylius hat die Oxypipitzahoïnsäure, die er „Oxyperezon" nennt, gleichfalls durch Zersetzung der Eisessiglösung der Anilidopipitzahoïnsäure mit verdünnter Schwefelsäure erhalten, und scheint ebenfalls ein unreines Produkt unter Händen gehabt zu haben, denn seine Analysenresultate sind wie die meinigen etwas zu niedrig für die Formel der Oxypipitzahoïnsäure.

Die von mir oben erwähnte gelbe Substanz hat Mylius nicht erwähnt. Dagegen erhielt er bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Oxypipitzahoïnsäure den von ihm als „Perezinon" bezeichneten Körper [1]), und wir können in dieser Beziehung die Resultate von Mylius bestätigen, haben aber mit dieser Substanz keine Versuche angestellt.

Mit Anilin reagirt die Oxypipitzahoïnsäure nicht. Mit Reductionsmitteln reagirt sie unter Entfärbung der Lösung, aber auch hier gelang es mir nach mühevollen Versuchen nicht, die Oxyhydropipitzahoïnsäure zu erhalten.

1) p. 18.

V. Abschnitt.

Bromadditionsprodukte.

a) Pipitzahoïnsäuredibromid.

Wie Anschütz[1]) schon angegeben hat, reagirt die Pipitzahoïnsäure mit Brom, ohne Bromwasserstoff abzuspalten. Wird sie in Chloroform in der Kälte aufgelöst und auf ein Molekül Pipitzahoïnsäure ein Molekül Brom, in seinem zehnfachen Gewicht Chloroform gelöst, allmälig unter guter Kühlung eingetragen, so entwickelt sich kein Bromwasserstoff, auch nicht wenn man nach vierundzwanzigstündigem Stehen das Chloroform verdunstet. Die Lösung färbt sich immer etwas dunkelbraun, und das vom Chloroform zurückgelassene Produkt ist gleichfalls dunkelbraun. Wird dieses mit kaltem Alkohol zusammengerieben, die Flüssigkeit abgesaugt und dieser Process etwa dreimal wiederholt, so erhält man ein kanariengelbes, amorphes Produkt. Es ist in fast allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, konnte aber aus keinem gut krystallisirt erhalten werden.

Eine Bestimmung des Broms im rohen, trocknen Additionsprodukt nach Carius lieferte 42,3 p. ct. Br, während die Formel $C_{15}H_{20}O_3Br_2$ 39,21 p. ct. Br verlangt.

Beim Auflösen in warmem, verdünntem Alkohol spaltet sich Bromwasserstoff ab.

Dass das Brom wirklich addirt wird, ist ferner durch das Gewicht des trocknen Rohprodukts der Reaction bewiesen, welches gleich der Summa der Gewichte der angewandten Substanzen ist, wie nachfolgende Versuche zeigen:

1. 1 gr Pipitzahoïnsäure mit 0,65 gr. Br zusammengebracht, ergaben 1,6 gr des trocknen Additionsprodukts.

2. 5 gr Pipitzahoïnsäure mit 3,2 gr Br zusammengebracht, ergaben 8,25 gr des trocknen Additionsprodukts.

b) Oxypipitzahoïnsäuredibromid.

Das Bromadditionsprodukt der Oxypipitzahoïnsäure wird genau nach demselben Verfahren dargestellt, wie das Pipitzahoïn-

1) Berl. Ber. (1885) 18, 709. Ber. Niederrh. Ges. (1884) 145.

säuredibromid. Nach freiwilligem Verdunsten des Chloroforms an der Luft bleibt ein rother, amorpher Rückstand zurück. Das Gewicht dieses Rückstands stimmte mit dem der angewandten Substanzen überein: zu 1,0 gr Oxypipitzahoïnsäure gab ich 0,6 gr Br und das rohe Produkt wog 1,5 gr und bei einem anderen Versuch gab ich zu 5,05 gr Oxypipitzahoïnsäure 3 gr Br und das rohe Produkt wog 8,0 gr. Diese Zahlen beweisen, dass sich das Brom addirt.

Eine Bestimmung des Broms in dem rohen trocknen Produkt lieferte folgende Werthe:

0,2160 gr Substanz lieferte 0,0827 gr Br.

	Berechnet für $C_{15}H_{20}O_4Br_2$	Gefunden:
Br p. ct.	37,73	38,29.

Gegen Lösungsmittel verhält sich das Oxypipitzahoïnsäuredibromid genau so wie das Pipitzahoïnsäuredibromid; in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig ist es leicht, dagegen in Petroläther und Schwefelkohlenstoff weniger leicht löslich. Aus keinem dieser Lösungsmittel konnte es krystallisirt erhalten werden. In warmem verdünntem Alkohol, in welchem das Oxypipitzahoïnsäuredibromid bedeutend leichter löslich ist wie in kaltem, zersetzt es sich ziemlich rasch unter Freiwerden von Bromwasserstoff.

Schlussbetrachtungen.

Die eben beschriebenen Experimente haben also eine weitere Unterstützung der zuerst von Anschütz ausgesprochenen Ansicht über die Natur der Pipitzahoïnsäure geliefert.

Die sauren Eigenschaften der Pipitzahoïnsäure wurden schon von Weld[1]) erkannt und beschrieben. Wie es aber wohl bekannt ist, zeigen manche Substanzen, die ausser Kohlenstoff nur Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, saure Eigenschaften, obgleich sie keine Carboxylgruppe besitzen. So verbinden sich die Phenole mit freien Metalloxyden zu Salzen. Die Gegenwart von acidificirenden Gruppen, wie die Chinonsauerstoffatome, am Benzolkern lässt diese Eigenschaft noch deutlicher hervortreten. Da nun die

1) p. 12.

Oxychinone Phenole sind, in denen zwei Wasserstoffatome durch zwei Sauerstoffatome ersetzt sind, so zeigen sie saure Eigenschaften und verbinden sich mit freien Metalloxyden.

Dieser Eigenschaft entsprechend verbindet sich die Pipitzahoïnsäure, die ohne Zweifel zu den Oxychinonen gehört, mit freien Metalloxyden zu Salzen, welches Verhalten die Gegenwart von wenigstens einer Hydroxylgruppe beweist. Anderseits zeigen die Analysenwerthe des Kupfersalzes von Weld[1]), und des Silbersalzes von uns[1]), dass die Pipitzahoïnsäure nur eine Hydroxylgruppe enthält.

Obgleich die Pipitzahoïnsäure diese ausgesprochen sauren Eigenschaften besitzt, sind in ihr andere Eigenschaften vorhanden, die sie als eine einer anderen Reihe organisch-chemischer Verbindungen angehörige Substanz erkennen lassen. Ihre gelbe Farbe, die Thatsache, dass sie nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält, und ihr Verhalten gegen Reductionsmittel, haben Anschütz[2]) Veranlassung gegeben, sie als ein Chinon anzusehen.

Die allgemeine Eigenschaft eines Chinons, dass es sich zu einem farblosen Hydrochinon reduciren lässt, zeigt die Pipitzahoïnsäure, indem sie durch Einwirkung von Reductionsmitteln[3]) in einen farblosen Körper übergeführt wird. Dasselbe Verhalten zeigt auch die Oxypipitzahoïnsäure[4]). Diese Reductionsproducte sind sehr leicht löslich in Wasser und ausserdem sehr unbeständig, so dass es mir nicht gelang dieselben zu isoliren.

In der Einleitung[5]) habe ich bereits die Betrachtungsweise angeführt, durch die Anschütz zeigte, dass die Pipitzahoïnsäure sehr wahrscheinlich ein Oxybenzolchinon mit einer oder zwei kohlenstoffhaltigen Seitenketten ist. Alle Erfahrungen, die über das Verhalten der Pipitzahoïnsäure selbst und der Oxypipitzahoïnsäure gegen Basen gemacht wurden, sprechen dafür, dass die Pipitzahoïnsäure zwei Seitenketten enthält.

Wie ich schon oben[6]) angeführt habe, sind in den letzten Jahren mehrere neue Reihen von Chinonabkömmlingen, nämlich die durch Einwirkung von primären und secundären Aminbasen, von salzsaurem Hydroxylamin und von Phenylhydrazin erhaltenen, dargestellt worden, deren Entstehung, ihrer charakteristi-

---

1) p. 12. 2) p. 7. 3) p. 16. 4) p. 43. 5) p. 7. 6) p. 20.

schen Eigenschaften wegen, ein allgemein brauchbares Erkennungsmittel für die Chinone abgiebt.

Mit diesen eben genannten Basen verbindet sich die Pipitzahoïnsäure, ganz besonders glatt aber mit den erst genannten, unter Bildung von mehreren Körpern, die den Chinoncharakter noch besitzen und deren Verhalten sie als wirkliche Chinonabkömmlinge erscheinen lässt; und zwar wird immer nur ein Wasserstoffatom durch Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin oder die Amidogruppe ersetzt.

Alle Chinone und Oxychinone, deren Verhalten gegen primäre und secundäre Amine bis jetzt untersucht worden ist, vereinigen sich mit diesen Basen unter Bildung von gut charakterisirten Verbindungen, wenn sie noch ein oder mehrere Wasserstoffatome am Benzolkern enthalten. Enthalten sie aber kein am Benzolkern haftendes Wasserstoffatom, so können sie natürlich nicht mehr in derselben Weise mit Basen reagiren wie die übrigen Chinone. Man wird daher wohl behaupten dürfen, dass ein Oxybenzolchinon, welches z. B. mit Anilin, auch wenn dieses in grossem Ueberschuss angewendet wird, nur ein Monanilid gibt, auch nur ein an dem Benzolkern befindliches Wasserstoffatom enthält. Es lässt sich ferner voraussehen, dass das Dioxychinon, welches aus diesem Monanilidochinon mit Säuren erhalten wird, alsdann kein durch die Anilidogruppe ersetzbares Wasserstoffatom mehr haben kann.

Die Oxypipitzahoïnsäure geht in der That nicht mit Anilin in Reaction ein[1]).

Die Nichtbildung einer Anilidooxypipitzahoïnsäure ist eine weitere Stütze für den Schluss, dass die Pipitzahoïnsäure zwei kohlenstoffhaltige Seitenketten enthält.

Bis auf die Natur und die Stellung der zwei Seitenketten ist somit die Constitution der Pipitzahoïnsäure aufgeklärt. Bezüglich der Seitenketten ist nur soviel bekannt geworden, dass eine der Seitenketten ein doppelt gebundenes Kohlenstoffpaar enthält, da sowohl die Pipitzahoïnsäure, als auch die Oxypipitzahoïnsäure ein Molekül Brom addiren ohne Bildung von Bromwasserstoff. Der Versuch, durch Destillation über Zinkstaub den der Pipitzahoïnsäure zu Grund liegenden Kohlenwasserstoff zu

1) p. 43.

gewinnen, gab kein verwerthbares Resultat. Vielleicht wird die Oxydation oder das Verschmelzen mit Kali einen zweckmässig gewählten Pipitzahoïnsäureabkömmling in Substanzen umwandeln, die über die dunkeln Punkte in der Constitution der Pipitzahoïnsäure die nöthige Auskunft geben.

Es möge noch daran erinnert werden, dass die Eigenschaften der Pipitzahoïnsäure denen des Oxythymochinons, welches dieselben Gruppen am Benzolkern enthält, durchaus analog sind. (Das Oxyisoxylochinon, das ebenfalls zwei Seitenketten und eine Hydroxylgruppe enthält, ist nicht sehr genau untersucht.) Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, sieht die Pipitzahoïnsäure dem Oxythymochinon, aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt, in Farbe und Krystallform so ähnlich, dass beide durch das Auge schwer von einander zu unterscheiden sind. Gegen Reductionsmittel verhalten sich beide Oxychinone gleichartig, indem farblose, in Wasser leicht lösliche Körper entstehen, die, ihrer Unbeständigkeit wegen, noch nicht isolirt worden sind. Es ist bis jetzt nicht gelungen, Aether und Ester des Oxythymochinons darzustellen. Aus der Pipitzahoïnsäure habe ich zwar mit Essigsäureanhydrid einen farblosen Körper erhalten, der den Analysen nach der Acetyläther sein könnte, und auch aus dem Silbersalz mit Bromäthyl erhielt ich, freilich in zur Analyse leider nicht ausreichender Menge, ebenfalls eine farblose Substanz, allein es ist mir nicht gelungen, aus diesen Verbindungen die Pipitzahoïnsäure zu regeneriren, auch ist es auffallend, dass dieselben farblos sind.

Durch diese von mir in verschiedener Richtung angestellten Versuche glaube ich wenigstens etwas zur genaueren Kenntniss der Pipitzahoïnsäure beigetragen zu haben, wenn es mir auch nicht gelungen ist, die Constitution derselben vollständig klar zu stellen.

Während meines Besuchs auf der Universität zu Bonn hörte ich Vorlesungen bei den folgenden Herren Professoren und Docenten:

Anschütz, Clausius, Hintze, Kekulé, Klinger, von Lasaulx, Wallach.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, allen diesen meinen hochgeehrten Lehrern an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen. Ganz besonders fühle ich mich Herrn Geh. Regierungsrath Prof. Dr. Kekulé und Herrn Prof. Dr. Anschütz, auf dessen Veranlassung vorliegende Arbeit unternommen wurde, sowie Herrn Prof. Dr. Wallach für die vielseitige Anregung, welche mir dieselben während der Zeit meines Studiums in Bonn zu Theil werden liessen, zu aufrichtigstem Danke verpflichtet.